

# **ANNALEN DER PHYSIK**

**FÜNFTE FOLGE**

**BAND 1**



# ANNALEN = DER PHYSIK

Gegründet 1790 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 1  
Der ganzen Reihe 393. Band

## Kuratorium:

F. Paschen      M. Planck      R. Pohl  
A. Sommerfeld    M. Wien      E. Warburg

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin



1 9 2 9

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Physica lib  
(Re)  
Herr.

## Inhalt

### Fünfte Folge. Band 1

#### Erstes Heft

	Seite
Werner Kluge-Dresden, Über die Erregung von Reibungselektrizität zwischen Metallen und Nichtleitern in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Gases sowie vom Entgasungszustande des Metalles. (Mit 17 Figuren.) . . . . .	1
Hans Buchner-Tübingen, Bemerkungen zu der von A. Glaser gefundenen Anomalie des Diamagnetismus der Gase. (Mit 4 Figuren.) . . . . .	40
Margarete Grützmann-Dresden, Das lichtelektrische Verhalten des Quecksilbers beim Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand. (Mit 12 Figuren.) . . . . .	49
Balebail Dasannacharya-Chicago, Über das Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen. (Mit 4 Figuren.) . . . . .	74
Ernst Brüche-Berlin-Reinickendorf, Wirkungsquerschnitt und Molekelbau in der Pseudoedelgasreihe: Ne-HF-H <sub>2</sub> O-NH <sub>3</sub> -CH <sub>4</sub> . (Mit 28 Figuren.) . . . . .	93
Johannes Kahra-Münster i. W., Über Ionenstrahlen. (Mit 12 Figuren.) . . . . .	135
O. Birkenberg-Münster i. W., Über die zeitliche Änderung der Emission bei den Ionenstrahlen. (Mit 8 Figuren.) . . . . .	157

*Redaktionsschluß am 2. Januar 1929*

#### Zweites Heft

Kurt Ikenmeyer-München, Die magnetische Suszeptibilität der Alkali- und Erdalkalihalogenide. (Mit 6 Figuren.) . . . . .	169
Helmut Kulenkampff-München, Bemerkung zum Diamagnetismus der edelgasartigen Ionen . . . . .	192
M. Blumentritt-Jena, Genauere Berechnung des Wienschen Spannungseffektes bei Elektrolyten. (Mit 1 Figur.) . . . . .	195
Jonatan Aars-Oslo, Über die Änderung des Kathodenstrahlspektrums des Stickstoffs durch Kühlung mit flüssiger Luft. (Mit 9 Figuren.) . . . . .	216

	Seite
Ursula Mithaler-Königsberg, Optische Eigenschaften trüber Lösungen nicht-metallischer Teilchen und einige Einzelheiten über das Pulfrichsche Stufenphotometer. (Mit 23 Figuren.)	229
Lothar Wolf-Leipzig, Studien über die Erzeugung von Reibungselektrizität. (Mit 13 Figuren.)	260
E. Rupp-Berlin-Reinickendorf, Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes. III. Quecksilberkanalstrahlen der Linie 2537. (Mit 6 Figuren.)	289
Walther Gerlach-Tübingen, Über die Breite der Spektrallinien der Raman-Streustrahlung von Benzol. (Mit 5 Figuren.)	301

*Redaktionsschluß am 19. Januar 1929*

#### Drittes Heft

G. Tammann-Göttingen, Die Einwirkungsgrenzen, die Spitzen auf den Linien des Leitvermögens und die Röntgeninterferenzen metallischer Mischkristalle. (Mit 1 Figur)	309
M. Le Blane, K. Richter und E. Schiebold-Leipzig, Bemerkungen zu der Abhandlung von Tammann: Die Einwirkungsgrenzen, die Spitzen auf den Linien des Leitvermögens und die Röntgeninterferenzen metallischer Mischkristalle	318
G. Tammann-Göttingen, Entgegnung auf die Bemerkungen der Herren M. Le Blane, K. Richter und E. Schiebold	321
J. Stark-Großhesselohe bei München, Über den zeitlichen Verlauf der elementaren Lichtemission	323
Helmut Moser-Charlottenburg, Der Tripelpunkt des Wassers als Fixpunkt der Temperaturskala. (Mit 2 Figuren)	341
J. Weiler-Tübingen, Die magnetooptische Bestimmung der Intensitäten der beiden ersten Glieder der Kaliumhauptserie und der Dampfdrucke des Kaliums. (Mit 8 Figuren und 8 Spektren)	361
Max Wien-Jena, Über den Spannungseffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr starken Feldern. (Mit 8 Figuren)	400

*Redaktionsschluß am 9. Februar 1929*

#### Viertes Heft

Heinrich Hornung-Erlangen, Messungen an Kurzwellenröhren. (Mit 8 Figuren und 24 Kurven.)	417
Elsbeth Hakenbeck-Königsberg, Über polarisierte Fluoreszenz. (Mit 15 Figuren.)	457
H. Feder-Würzburg, Beitrag zur $h$ -Bestimmung. (Mit 8 Figuren.)	497
Magdalene Forró-Budapest, Experimentelle Untersuchungen über die Barkhausen-Kurtzschen Schwingungen in magnetischen Feldern. (Mit 7 Figuren)	513

## Inhalt

VII

	Seite
A. Becker und K. H. Stehberger-Heidelberg, Über die Adsorption der Radiumemanation. (Mit 4 Figuren.) . . . . .	529
E. Waetzmann und K. Schuster-Breslau, Über den Schalldruck auf Luftresonatoren. (Mit 5 Figuren.) . . . . .	556

*Redaktionsschluß am 25. Februar 1929*

## Fünftes Heft

Carl Friedrich Weiss-Gießen, Messung des Intensitätsverhältnisses zweier vom gleichen Ausgangszustand emittierten Linien ( $1 S - 3 P$ und $2 S - 3 P$ ) beim Natriumatom, im Hinblick auf das Verhältnis der korrespondierenden Übergangswahrscheinlichkeiten. (Mit 18 Figuren.) . . . . .	565
Rudolf Müller-Charlottenburg, Über eine neue erschütterungsfreie Aufstellung für empfindliche Meßinstrumente. (Mit 6 Figuren.)	613
A. A. Slutskin und D. S. Steinberg-Charkow, Die Erzeugung von kurzwelligen ungedämpften Schwingungen bei Anwendung des Magnetfeldes. (Mit 7 Figuren.) . . . . .	658
K. Schuster und E. Waetzmann-Breslau, Über den Nachhall in geschlossenen Räumen. (Mit 3 Figuren.) . . . . .	671
K. Schuster-Breslau, Berechnung der Schalldichte in einem kugelförmigen Raum . . . . .	696

*Redaktionsschluß am 12. März 1929*

## Sechstes Heft

W. Gliwitzky-Breslau, Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen nach der Diffusionsmethode. (Mit 7 Figuren.) . .	701
M. J. O. Strutt-Eindhoven, Strahlung von Antennen unter dem Einfluß der Erdbodeneigenschaften. A. Elektrische Antennen. (Mit 6 Figuren.) . . . . .	721
M. J. O. Strutt-Eindhoven, Strahlung von Antennen unter dem Einfluß der Erdbodeneigenschaften. B. Magnetische Antennen. (Mit 4 Figuren.) . . . . .	751
E. Rupp-Berlin-Reinickendorf, Über Elektronenbeugung an Metallfilmen. (Mit 24 Figuren.) . . . . .	773
August Glaser-München, Über die beim Diamagnetismus der Gase beobachtete Anomalie. 3. Mitteilung. (Mit 2 Figuren.) .	814
C. Lakeman und J. Th. Groosmuller-Amsterdam, Das Bild eines Doppelpaltes bei paralleler Beleuchtung. (Mit 3 Figuren.) .	821

*Redaktionsschluß am 6. April 1929*

**Siebentes Heft**

	Seite
Eberhard Spenke-Königsberg, Beitrag zur Formbestimmung mikroskopischer und ultramikroskopischer Objekte. (Mit 18 Fig.)	829
G. Szivessy u. C. Schwers - Münster i. W., Über die optische Aktivität des Quarzes senkrecht zur optischen Achse. (Mit 4 Figuren.)	891
Ernst Frankenberger - Freiburg i. Br., Messungen des Brechungsexponenten von Wasser zwischen 23 und 73 cm Wellenlänge. (Mit 4 Figuren.) . . . . .	948
R. von Hirsch - München und R. Döpel - Würzburg, Abklingung von Helium-Linien. (Mit 5 Figuren.) . . . . .	963
George Jaffé - Gießen, Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen. II. (Mit 5 Figuren.) . . . . .	977

*Redaktionsschluß am 19. April 1929***Achtes Heft**

J. Stark-Großhesselohe bei München, Zur physikalischen Kritik von Schrödingers Theorie der Lichtemission. I. Intensitätsverhältnis im Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. (Mit 2 Figuren.) . . . . .	1009
J. Stark-Großhesselohe bei München, Zur physikalischen Kritik von Schrödingers Theorie der Lichtemission. II. Betrag und Frequenz optischer Energie . . . . .	1025
J. Stark-Großhesselohe bei München, Zur physikalischen Kritik von Schrödingers Theorie der Lichtemission. III. Grundsätzliche Schwierigkeiten. . . . .	1035
Ludwig Bergmann und Walter Düring-Breslau, Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten eines sehr verdünnten Gases durch Elektronen. (Mit 16 Figuren.). . . . .	1041
Horst Teichmann-Dresden, Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums. (Mit 11 Figuren.) . . . . .	1069
D. G. Bourgin und E. E. Libman-Urbana, Illinois, U. S. A., Bemerkungen zu einer Arbeit von Joh. Kleiber: Vom Leuchten des Atoms . . . . .	1096
Ernst Otto Seitz-Heidelberg, Über die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung bei Lösungen einiger einwertiger Chloride. (Mit 2 Figuren.). . . . .	1099

*Redaktionsschluß am 2. Mai 1929*

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1929, BAND 1, HEFT 1

## *Über die Erregung von Reibungselektrizität zwischen Metallen und Nichtleitern in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Gases sowie vom Entgasungszustande des Metalles*

*Von Werner Kluge*

(Mit 17 Figuren)

### 1. Einleitende Betrachtung zum Phänomen der Reibungselektrizität

Wenn zwei stofflich verschiedene Körper sich reiben, so lädt sich der eine positiv, der andere negativ elektrisch. Der einzige Fall für das Ausbleiben dieser Erscheinung ist der, daß beide Körper gute Leiter sind. Hier wird die mutmaßlich geschiedene Elektrizität im Moment des Entstehens wieder ausgeglichen. Ist einer der beiden Stoffe ein Isolator oder wenigstens ein Halbleiter, so erzielt man bei Reibung eine Elektrizitätsseheidung, deren Sinn und Größe durch die Art der Stoffe und ihre Oberflächenbeschaffenheit bestimmt ist. Bei bestimmter Berührungsform gelingt es jedoch auch, zwischen Metallen Reibungselektrizität zu erregen. So beruht z. B. die Selbsterregung der Influenzmaschine nach Toepler auf der Erregung von Reibungselektrizität hervorgerufen durch das Abgleiten eines Metallpinsels auf einer Metallfläche. Es sei weiterhin hervorgehoben, daß die stoffliche Verschiedenheit der zur Berührung gelangenden Stoffe keine notwendige Voraussetzung für die Erregung von Reibungselektrizität ist.

Es liegt zunächst im Vordergrunde des Interesses, Klarheit über die qualitative Seite dieser Erscheinung zu gewinnen, d. h. über die Frage, welcher der beiden bei der Reibung zur Berührung gelangenden Körper positiv und welcher negativ wird. Es ist Coehn<sup>1)</sup> 1898 gelungen, für die Isolatoren, die zur Berührung gelangen, ein Gesetz aufzustellen, nach dem immer derjenige Körper mit der größeren Dielektrizitätskonstanten das positive Vorzeichen aufweist. Dieses Gesetz hat sich bisher

1) A. Coehn, Ann. d. Phys. 64. S. 217. 1898.

als gültig erwiesen, soweit die Stoffe in völliger Reinheit vorlagen.

Noch keiner umfassenden Gesetzmäßigkeit unterliegen jedoch die reibungselektrischen Erscheinungen, die sich zwischen Metallen und verschiedenen Isolatoren abspielen. Bereits die Reproduzierbarkeit der Versuche, d. h. das Sichwieder-einstellen derselben Polung nach einem bereits vorangegangenen Versuche bereitet ziemliche Schwierigkeiten. Christiansen<sup>1)</sup> nahm als erster umfassende Versuche auf diesem Gebiete vor. Er untersuchte das Verhalten von Metallen und ihrer Amalgame gegenüber verschiedenen Nichtleitern. Die Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit treten besonders am Glas hervor. Er vermutet, daß der in der Luft enthaltene Sauerstoff von Einfluß auf die eintretende Polung ist. Jones<sup>2)</sup> untersuchte die zwischen Metallen und Nichtleitern erfolgende Elektrizitäts-erregung in Abhängigkeit von der aufgewandten mechanischen Energie. Ein eindeutiges Verhalten der Metalle bezüglich des Sinnes ihrer Aufladung wird hier stark von der Oberflächen-beschaffenheit des Metalles abhängig gemacht. Jones findet, daß bei bestimmten Metallen rauhe Oberflächen negative Aufladungen, polierte Oberflächen positive Aufladungen zeitigen, sofern diese Metalle mit Seide zur Reibung gelangen. Bei Metallen, welche nicht äußerst sauber sind und zur Oxydation neigen, stellt sich während des Reibens eine Zeichenumkehr ein.

Die Oberflächenbeschaffenheit des Metalles ist demnach von primärer Bedeutung. Die aneinanderreibenden Stoffe werden sich während des Reibungsvorganges gegenseitig beeinflussen. Der härtere Körper wird immer eine Oberflächen-änderung am weicheren hervorrufen und unter Umständen eine derartige Umgestaltung an dessen Oberfläche bewirken, daß eine Umpolung eintritt.

Es kommen also für eine exakte Untersuchung nur Kombinationen von Stoffen in Frage, bei denen eine gegenseitige durch die Reibung hervorgerufene Oberflächenänderung physikalischer oder chemischer Natur annähernd ausgeschlossen ist. Kombinationen, die diese Bedingung nicht erfüllen, sind einer Untersuchung vor der Hand unzugänglich. Vollständig läßt sich eine Oberflächenveränderung während des Reibens nicht

1) C. Christiansen, Ann. d. Phys. **53**, S. 401. 1894.

2) M. Jones, Phil. Mag. **29**, S. 261. 1915.

vermeiden. Sie läßt sich nur durch die Wahl geeigneter Stoffe auf ein Minimum herabdrücken.

Besonders zur Untersuchung des Phänomens der Reibungselektrizität im engeren Sinne, d. h. ihrer Entstehungsbedingungen sind die eben dargestellten Oberflächeneigenschaften der zur Reibung gelangenden Stoffe eine notwendige Voraussetzung.

Coehn und Lotz<sup>1)</sup> verbesserten die Versuchsbedingungen in einer Richtung. Sie brachten die Stoffe im Hochvakuum zur Berührung und schieden damit die Zwischenwirkung der Luft bzw. der Luftfeuchtigkeit aus. Sie gingen dabei folgendermaßen vor. Das zu untersuchende Metall wurde in Form kleiner Drahtstückchen in Felsenglasröhren gebracht. Diese konnten unter gleichzeitigem Erhitzen bis auf Rotglut evakuiert und so die am Metall anhaftende Feuchtigkeit sowie anhaftende Gase entfernt werden. Durch Neigen dieser Röhren, was ein Abgleiten des eingeschlossenen Metalls bewirkte, konnte dann Reibungselektrizität erregt werden. Die Verfasser kamen zu dem Ergebnis, daß die Metalle im Vakuum gegen Glas eine Aufladung zeigten, deren Sinn im Gegensatz zu Versuchen, die zuvor von anderen Forschern in der Luft vorgenommen wurden, stets reproduzierbar ist.

## 2. Ziel der vorliegenden Untersuchung

Nachdem so gezeigt war, daß der Sinn der Aufladung bei Metallen gegenüber Isolatoren reproduzierbar ist, wenn man nur genügend saubere Versuchsbedingungen wählt, ist es gerechtfertigt, einmal der quantitativen Seite der reibungselektrischen Erscheinungen näher zu treten. Dazu ist es notwendig, einen Reibungsmechanismus im Vakuum anzugeben, der gestattet, den Druck und die Geschwindigkeit zwischen den zur Reibung gelangenden Stoffen zu messen und zu reproduzieren.

In der vorliegenden Arbeit sollen der Einfluß des Druckes der umgebenden Luft und im besonderen der Einfluß des Glühens im Hochvakuum und der damit verbundenen Entgasung auf die Erregbarkeit des Metalles nach der quantitativen Seite hin untersucht werden. Im besonderen sollte die An-

---

1) A. Coehn und A. Lotz, Ztschr. f. Phys. 5. S. 242. 1921.

ordnung dadurch ausgezeichnet sein, daß man auch den elektrischen Zustand des reibenden Isolators im Vakuum jederzeit prüfen kann. Weiterhin sollte es möglich sein, die Isolation zwischen Metall und reibendem Isolator zu messen. Die Gewißheit über das Verhalten der Isolation des Metalles gegenüber dem Isolator bei Änderung des Luftdruckes ist bei quantitativen Versuchen von großer Wichtigkeit, insofern eine Verschlechterung der Isolation eine scheinbare Abnahme der Erregbarkeit infolge Ausgleiches der eben geschiedenen Elektrizität bewirken kann und umgekehrt. Die anzuwendenden Reibungsdrücke und Reibungsgeschwindigkeiten sollten klein gewählt werden, um eine weitgehendste Schonung der zur Berührung gelangenden Stoffe zu gewährleisten. Es ist anzunehmen, daß man unter diesen Versuchsbedingungen am ehesten Aufschlüsse über das Phänomen der Reibungselektrizität gewinnen kann.

### 3. Versuchsanordnung

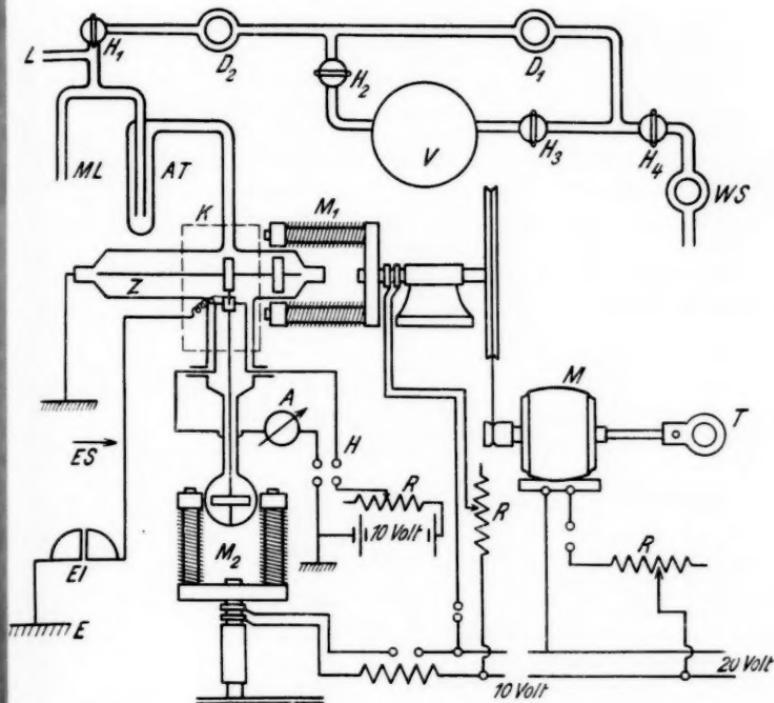
Eine Übersicht über die gesamte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 in schematischer Darstellung wiedergegeben.

#### a) Versuchszelle (Fig. 2)

Die Zelle besteht aus 2 Hauptteilen, einem oberen Teil als Träger einer Welle, die mit einer reibenden Scheibe  $C$  und einem treibenden Stabmagneten  $S_1$  versehen werden kann, einem unteren Teil als Träger des geriebenen Körpers und einer Anordnung zu seiner Druckeinstellung. Der obere Teil ist mit einem Schliff  $S_1$  versehen und macht so das Herausnehmen der gesamten reibenden Anordnung bzw. das Auswechseln des Reibzeuges möglich. Der Schliff  $S_2$  gestattet das Herausnehmen der gesamten Anordnung, die mit dem geriebenen Stoff verbunden ist. Der untere Teil besitzt zwei Ansätze  $G$  für die Glühstromzuleitungen. Der Schliff  $S_3$  bleibt, nachdem die Zelle einmal zusammengesetzt ist, immer am unteren Teil angeschlossen. Weiterhin weist der obere Teil einen Anschluß an die Pumpen auf und einen Ansatz zum Tragen einer auf Bernstein isolierten Elektrometerzuleitung  $E$ .

#### b) Reibungsmechanismus

Die Übertragung von mechanischer Arbeit in das Zelleninnere wird durch ein Magnetfeld bewirkt (Fig. 1). Dieses wird von einem Elektromagneten  $M_1$  erzeugt, der die Zylinderachse



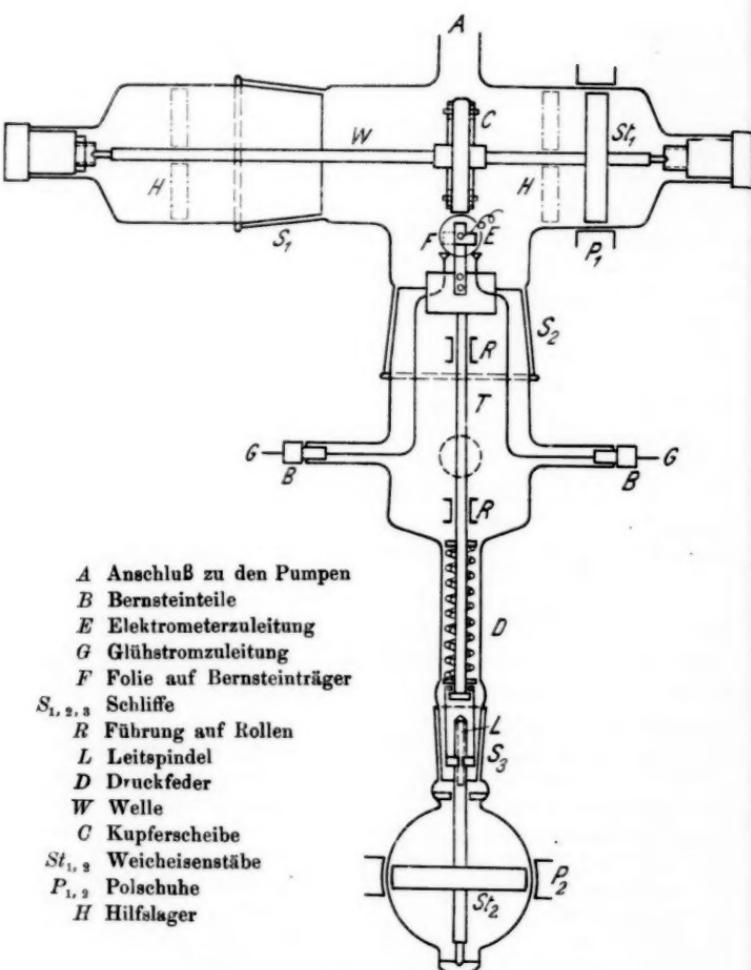
<i>M</i> <sub>1</sub> , <i>M</i> <sub>2</sub>	Elektromagnete
<i>K</i>	Elektrostat. Schutz
<i>H</i>	Heizkreis
<i>A</i>	Ampèremeter
<i>El</i>	Elektrometer
<i>ES</i>	Erdschlüssel
<i>R</i>	Regulierwiderstände
<i>E</i>	Erdungen
<i>M</i>	Motor
<i>T</i>	Tourenzähler

Z Versuchszelle  
 D<sub>1</sub> Hg-Dampfstrahlpumpe  
 D<sub>2</sub> Hg-Dampfdiffusionspumpe  
 WS Wasserstrahlpumpe  
 V Vorvakuum  
 H<sub>1</sub> ... Hähne  
 L Lufteinlaß mit Hg-Verschluß  
 ML Mac Leod  
 AT Ausfriertasche

## Übersicht über die Anordnung

Fig. 1

zur Rotationsachse besitzt. Der auf der Welle  $W$  befindliche Weicheisenstab  $St_1$  stellt sich immer in Richtung des durch die Zelle hindurehgehenden magnetischen Feldes ein und folgt somit jeder Drehbewegung des Elektromagneten. Der ma-



A Anschluß zu den Pumpen  
 B Bernsteinsteile  
 E Elektrometerzuleitung  
 G Glühstromzuleitung  
 F Folie auf Bernsteinträger  
 S<sub>1, 2, 3</sub> Schlitte  
 R Führung auf Rollen  
 L Leitaspindel  
 D Druckfeder  
 W Welle  
 C Kupferscheibe  
 St<sub>1, 2</sub> Weicheisenstäbe  
 P<sub>1, 2</sub> Polschuhe  
 H Hilfslager

Versuchszelle

Fig. 2

gnetische Widerstand mußte so klein wie möglich gemacht werden, um ein kontinuierliches Rotieren der Welle zu gewährleisten. Die Polschuhe  $P_1$  des Elektromagneten wiesen deshalb von der Zellwand nur einen Abstand von 1,5 mm auf und der

Weicheisenstab  $S_1$  wurde so lang gewählt, daß man ihn gerade noch zum Schliff  $S_1$  hineinführen konnte. Der Elektromagnet konnte dann die Welle zum kontinuierlichen Rotieren zwingen.

Der Reibungsmechanismus besteht aus zwei Teilen, einer Welle  $W$  als Träger des reibenden Körpers und einem verschiebbaren Teil  $T$  als Träger der auf Bernstein isolierten Folie. Beide Teile bestimmen die auftretenden Reibungskräfte. Es soll im folgenden immer der ruhende Körper als der geriebene, der rotierende als der reibende bezeichnet werden.

Die Welle  $W$  trägt eine Kupferscheibe  $C$  (Fig. 3), die mit einem Reibzeug versehen werden kann. Für die Auswechslung

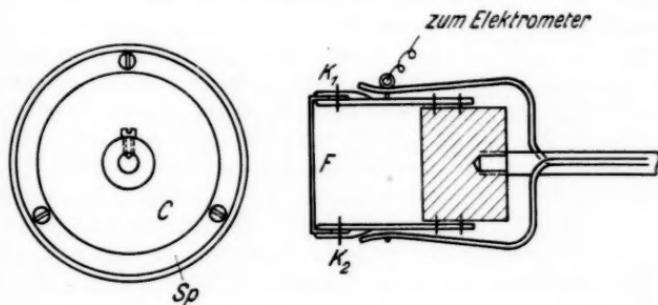


Fig. 3

des Reibzeuges kann diese Scheibe von der Welle abgenommen werden. Die Welle besitzt Spitzenlagerung (Fig. 2), die ein zentrisches Laufen der Scheibe gewährleistet. Die Lager sind mit Siegelack eingekittet. Endlich sind noch zwei Hilfslager  $H$  (Fig. 2) als Schutzmaßnahme angebracht, die ein Herabfallen der Welle beim Herausnehmen des Schliffes  $S_1$  verhindern. Ein Lager konnte so verstellt werden, daß ein Stauchen der Welle beim Ansaugen des Schliffes vermieden wurde. Sämtliche Metallteile wurden in vernickeltem Zustande in die Zelle eingebaut.

Da es sich in vorliegender Arbeit um Untersuchungen am Metall handeln sollte, welches auch geglättet werden konnte, gelangte letzteres in Form von Folien  $F$  zur Untersuchung (Fig. 3). Zwei auf Bernstein isolierte Klemmen  $K_1$  und  $K_2$  dienten zum Einspannen der Folie. An der oberen Klemme befand sich ein Anschluß zum Elektrometer. Das Bernsteinstück wurde von

einem Glasstab getragen, welcher auf 2 Rollen  $R$  (Fig. 2) geführt werden konnte. Diese Rollenlagerung gestattet eine fast vollständige Übertragung der Federdruckkraft auf die reibende Scheibe, indem sie die bei der Bewegung des Glasstabes dort auftretende Reibung auf ein Minimum herabsetzt.

Mit Hilfe des Elektromagneten  $M_2$  konnte dieser Glasstab mit der daran befestigten Folie sowohl von der reibenden Scheibe abgezogen als auch an diese herangeführt werden. Die Drehbewegung des Weicheisenstabes  $St_2$  wird durch eine Leitspindel  $L$  (Fig. 2) in eine Vor- bzw. Rückwärtsbewegung verwandelt. Sobald die Folie die Scheibe berührt, ruft eine weitere Drehung des Elektromagneten in demselben Sinne eine Zunahme des Federdruckes der Folie auf die Scheibe hervor, indem die Feder  $D$  eine Zusammendrückung erfährt. Dieser Mechanismus gestattete eine exakte Druckeinstellung. Eine Umdrehung des Weicheisenstabes  $St_2$  entspricht der Ganghöhe des Gewindes (0,8 mm) der verwendeten Leitspindel. Diese Ganghöhe ist gleich der Verkürzung der Feder und letztere der wirkenden Kraft proportional. Aus einer Eichkurve wird aus der Spindelstellung der wirkende Druck bestimmt.

Dieser Mechanismus gestattet weiter ein rasches Abziehen und Heranführen der Folie. Ein einmal als günstig erachteter Reibungsdruck wurde durch die Anzahl der Umdrehungen des Elektromagneten  $M_2$  von einer gewissen Ausgangslage aus festgelegt und war somit jederzeit reproduzierbar. Außerdem ermöglichte der Mechanismus die später noch zu besprechenden Elektrophorversuche am Isolator.

#### c) Antrieb des Reibungsmechanismus

Der Elektromagnet  $M_1$  wird mittels eines Experimentiermotors nach Pohl von der Firma Spindler & Hoyer in Göttingen angetrieben. Dieser Motor besitzt ein Übersetzungsgetriebe, welches die Umlaufgeschwindigkeit des Elektromagneten auf eine für diese Versuche beabsichtigte Größenordnung herabsetzt. Mittels einer biegsamen Welle befindet er sich in dauernder Verbindung mit einem Tachometer  $T$ . Der Elektromagnet  $M_2$  wird mit der Hand betätigt.

#### d) Vorrichtung zum Glühen der Folien

Die Glühstromzuleitungen  $G$  (Fig. 2) bestehen aus Kupfer und sind auf Bernsteinstützen isoliert in die Zelle eingeführt. Sie haben wegen der verhältnismäßig hohen Stromstärken, die

zur Anwendung kamen, einen Durchmesser von 2 mm. An den Enden sind sie abgeplattet, um eine große Kontaktfläche zu geben. Die Leitspindel  $L$  kann die Folie nun so weit zurückziehen, daß die Enden der Glühstromzuleitungen, die sonst frei in der Zelle endigen, auf die aus Fig. 3 ersichtlichen Ansätze der Klemmen  $K_1$  und  $K_2$  aufgleiten und damit die Folie in den Glühstromkreis einschalten. Der Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie von 10 Volt entnommen. Ein doppelpoliger Schalter gestattete, während der Messungen an der Folie die Glühstromzuleitungen zu erden.

#### e) Evakuationsanordnung

In Fig. 1 ist ein Schema der Evakuationsanordnung wiedergegeben. Es gelangte eine Quecksilberdampfstrahlpumpe  $D_1$  und eine Quecksilberdampfdiffusionspumpe nach Volmar von der Firma Hanff & Buest zur Anwendung. Wenn die Zelle auf das Höchtvakuum evakuiert werden sollte, arbeiteten beide Pumpen gleichzeitig auf das Vorrakuum  $V$ . Es konnte damit bereits nach einer halben Stunde ein Vakuum von  $2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg in der Zelle erreicht werden. Dieses Vakuum, welches mittels eines Mc Leods gemessen wurde, konnte erst nach mehrstündigem Pumpen wegen der in der Zelle befindlichen Metallteile auf die Größenordnung von  $10^{-6}$  mm Hg verbessert werden. Die Schlitte der Zelle wurden nur zur oberen Hälfte mit zähem Ramsayfett gedichtet, so daß ein Eindringen von Fettdämpfen in die Zelle weitgehend vermieden werden konnte. Eine vor der Versuchszelle mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierflasche verhinderte das Eindringen von Quecksilberdämpfen in die Zelle. Zwischen Ausfriertasche und Diffusionspumpe befand sich noch eine Zuleitung zum Einlassen trockener Luft. Diese Zuleitung konnte während des Pumpens mittels eines Quecksilberschlusses von der Hochvakuumleitung abgeschlossen werden. Die Luft wurde in Waschflaschen mittels Kalilauge, Kalipermanganatlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid gereinigt bzw. getrocknet.

#### f) Auswahl der Stoffe

Bezüglich der Auswahl der Stoffe mußte den oben erwähnten Bedingungen Rechnung getragen werden. Als Metall gelangte zunächst Platin zur Untersuchung, welches sich bereits für die Untersuchung des lichtelektrischen Effektes in

Abhängigkeit von der Gasbeladung bewährt hat. Besonders für die hier angestrebte Messung des Einflusses der Oberflächen-gase auf die reibungselektrische Erregbarkeit des Metalles mußten irgendwelche störende chemische Nebenreaktionen vermieden werden. Weiterhin hat das Platin die Eigenschaft, auch in Form einer dünnen glühbaren Folie dem Reibungsdruck standzuhalten, ohne zu zerreißen. Es wurden Folien von 6 mm Breite, 30 mm Länge und 0,02 mm Dicke verwendet.

Als Isolator kam unbeschwertes Seidengewebe von 0,05 mm Dicke zur Anwendung.<sup>1)</sup> Diese unbeschwerte Seide besitzt im Gegensatz zu der sonst in den Handel gebrachten mit organischen Substanzen beschwerten Seide bestimmte Vorteile: Nach einer Theorie von Stern<sup>2)</sup> besteht die Seidenfaser aus einer Membran, durch die die Erschwerungsstoffe, meist Zinnphosphate und Zinnsilikate, während des Beschwerungsprozesses hineindiffundieren. Diese Erschwerungsstoffe gehen später innerhalb der Faser in kristallinen Zustand über. In dieser Form wirken sie dann bei mechanischer Beanspruchung der Seide zerstörend auf die Seidenfaser ein. Aus den reibungselektrischen Versuchen von M. Jones<sup>3)</sup>, H. Jones<sup>4)</sup> und C. Heissner<sup>5)</sup> geht nicht hervor, mit welcher Art von Seide sie gearbeitet haben. Es ist jedoch außer Zweifel, daß die in der Seidenfaser befindlichen anorganischen Bestandteile die reibungselektrischen Vorgänge beeinflussen werden. Das Fehlen der in den Fasern eingelagerten Kristalle wird einmal die Oberfläche des Gewebes beim Reibungsvorgange, weiterhin auch die Metallfläche, auf welcher es abgeleitet, schonen. Diese unbeschwerte Seide besitzt außerdem ein gutes Isolationsvermögen. Sie erfüllt also die für die Ausführung der vorliegenden Versuche notwendigen Voraussetzungen. Das Seidengewebe wird auf die Kupferscheibe *C* (Fig. 3) aufgespannt und durch Spannringe *Sp* festgehalten. Die Scheibe besitzt einen Durchmesser von

1) An dieser Stelle sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts für Textiltechnik an der Technischen Hochschule Dresden, Hrn. Prof. Dr. Meister für die Überlassung unbeschwarter Seide meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

2) Stern, Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1915. S. 133ff.

3) M. Jones, Phil. Mag. 29. S. 261. 1915.

4) H. Jones, Phil. Mag. [6] 50. S. 1160. 1925.

5) C. Heissner, Dissertation Erlangen 1911.

61,8 mm und die Fläche, auf welcher die Seide ruht, eine Breite von 5,6 mm. Während einer Umdrehung der Scheibe gleitet eine Seidenfläche von 10,87 qcm auf der Folie ab.

Dieses Verfahren des Aufspannens der Seide auf eine Metallscheibe wurde zum erstenmal von M. Jones<sup>1)</sup> angewendet. Die Elastizität der Seide einerseits und die feste Auflagefläche andererseits bringen es mit sich, daß sich der Druck, den die Folie auf die Scheibe ausübt, auf die gesamte berührte Seidenfläche verteilt und daß die Berührungsfläche konstant bleibt. Hierin ist der später zu besprechende stetige Verlauf der Aufladekurven begründet. Die Seide wird vor jeder Versuchsreihe erneuert. Vor dem Einsetzen in die Zelle wird sie einige Stunden in reinen Äther gebracht, dann kurze Zeit auf 120° C erhitzt und anschließend sofort in die Zelle eingeführt.

#### **g) Elektrometer und Meßmethode**

Die Versuchsschaltung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Folie *F* ist mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezalekquadranten-elektrometers verbunden. Die Kupferscheibe, auf der die Seide ruht, ist über die Welle und ein Lager nach außen hin geerdet. Ebenso sind alle Metallteile innerhalb der Zelle geerdet und die Zelle selbst sowie die Meßleitung mit elektrostatischen Schutzkästen umgeben. Die Kapazität der zu untersuchenden Folie einschließlich der zur Befestigung derselben notwendigen Metallteile und der Meßleitung beträgt bei Berührung der reibenden Scheibe 36 cm. Die Empfindlichkeit des Elektrometers kann durch geeignete Wahl des Hilfspotentials zwischen 4 und 10 Skt. pro Volt bei einem Skalenabstand von 2,20 m variiert werden. Vor Beginn jeder Messung wird der Erdschlüssel, der die Folie mit der Erde verbindet, abgezogen. Die durch Reibung geschiedene Elektrizitätsmenge wird statisch durch die erfolgende Aufladung der Folie gemessen. Während einer Meßreihe verharrt der Elektromagnet *M*<sub>1</sub> in dauernder Drehbewegung. Zum Mitnehmen bzw. zum Arretieren der Welle wird lediglich der Speisestrom des Elektromagneten ein- bzw. ausgeschaltet. Beim Ausschalten des Speisestromes bleibt die Welle stehen, da der remanente Magnetismus in vorliegendem Falle nicht ausreicht, um den Weicheisenstab *St*<sub>1</sub> weiter zu drehen. Die Zeit,

1) M. Jones, a. a. O.

die der Elektromagnet braucht, um sein Feld wieder in Richtung des Weicheisenstabes zu stellen, genügt, um den durch die Reibung hervorgerufenen Ausschlag am Elektrometer festzustellen. Die Besonderheiten der Meßmethode bei den verschiedenen Versuchen befinden sich unter Abschnitt 4.

#### 4. Versuchsausführung

##### a) Über die Reproduzierbarkeit

Es ist zunächst zu untersuchen, ob der Sinn der Aufladung des Platins bei Reibung im Vakuum reproduzierbar ist. Gleichzeitig soll festgestellt werden, in welchem Maße die Menge der geschiedenen Elektrizität bei Wiederholung der Versuche unter gleichbleibenden Bedingungen dieselbe ist.

Der Reibungsmechanismus wird in der oben beschriebenen Weise mit einer in absolutem Alkohol gereinigten Platinfolie und mit Seide versehen und die Zelle auf bestes Vakuum ausgepumpt. Die Folie wird nun in der im voranstehenden beschriebenen Weise herangeführt und ein Federdruck, dessen reibungselektrische Wirkung durch Vorversuche ungefähr festgelegt ist, eingestellt. Der hier zur Anwendung gekommene wirkende Federdruck betrug 18 g. Der Absolutwert des Druckes ist hier nicht wesentlich, vielmehr die Möglichkeit seiner genauen Wiedereinstellung. Es wird im folgenden nur vom Federdruck gesprochen, weil der Druck zwischen Folie und Scheibe wegen der Ausbiegung der Folie nicht genau bekannt ist. Diese Ausbiegung ist sehr klein, wenn es gelingt, die Folie straff einzuspannen. Von einer allzu straffen Einspannung mußte aber mit Rücksicht auf den Glühprozeß abgesehen werden. Es können quantitative Vergleichsversuche immer nur an derselben Folie vorgenommen werden, weil hier die ihr eigentümliche Einspannung und damit die Größe der einmal anliegenden Berührungsflächen immer dieselbe ist.

Nach dem Evakuieren der Zelle wird der Elektromagnet auf eine konstante Umdrehungszahl gebracht, welche im vorliegenden Falle einer Geschwindigkeit der reibenden Seidenfläche von 1,2 cm/sec entspricht. Das Einschalten des Erregerstromes des Elektromagneten geschieht in dem Augenblick, wo der Stab  $St_1$  genau in Richtung des Magnetfeldes zu liegen kommt. Ist das nicht der Fall, so tritt eine Schwingung des Stabes ein, die sich in einer variablen und daher unerwünschten

Reibungsgeschwindigkeit zwischen Scheibe und Folie äußert. Unmittelbar vor dem Einschalten des Magnetfeldes und damit des Einsetzens des Reibungsvorganges wird der Erdschlüssel, mit dem die Folie geerdet werden kann, abgezogen. Nach jeder vollen Umdrehung wird die Scheibe arretiert und der Ausschlag am Elektrometer gemessen. Es entsteht dann eine in Fig. 4 dargestellte Kurve (Punktreihe 1), die den Auflade-

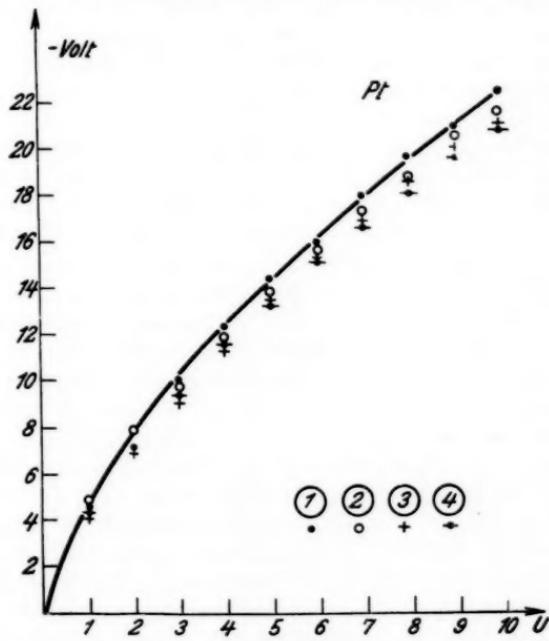


Fig. 4

verlauf der Platinfolie in Abhängigkeit von der Reibungsarbeit darstellt, wenn man eine Umdrehung der Scheibe als Reibungsarbeitseinheit betrachtet. Die geringe mechanische Beanspruchung der reibenden Flächen berechtigt zu der Annahme, daß der Reibungskoeffizient zwischen Platin und Seide konstant bleibt. Nach der zehnten Umdrehung wird die Untersuchung abgebrochen. Es zeigt sich, daß im Hochvakuum das Platin gegen Seide eine negative Aufladung aufweist.

Nunmehr wird die Folie geerdet und die Elektrizitäts-

dichte auf der Seide gemessen. Die besondere Ausgestaltung der Apparatur gestattet das hier in sehr rascher Weise durch Ausführung eines Elektrophorversuches. Die Folie wird bis zur Berührung der Scheibe herangeführt, hierauf geerdet, wobei die Elektrizität der auf der Seide befindlichen gleichnamig ist, abfließt und dann isoliert. Beim Abziehen der Folie gibt das Elektrometer einen Ausschlag, der der Elektrizitätsdichte auf der Seide mit ungleichem Vorzeichen proportional ist. Die Folie muß dabei immer um denselben Betrag von der Scheibe entfernt werden. Die Meßmethode ist der der Kelvinschen Kontaktpotentialmessung analog. Die Zahl der Skalenteile dieses Ausschlages versehen mit dem Vorzeichen soll hier als Maß für den Sinn und für die Dichte dieser Seidenladung bezeichnet werden. Es interessieren die Änderungen, welche auf der Seide vor sich gehen. Auf die Entladbarkeit des Isolators im Hochvakuum soll später eingegangen werden. Hier soll nur so viel vorausgenommen werden, daß eine Entladung der Seide durch irgendwelche Vorrichtungen, wie Absaugen oder Anlegen starker Gegenpotentiale an die Kupferscheibe nicht möglich ist. Eine auf der Seide befindliche Ladung wurde drei Tage lang im Hochvakuum beobachtet und in ihrer Dichte fast unverändert gefunden.

Der Versuch wird jetzt unter vollständig gleichen Bedingungen wiederholt, nur wird mit dieser schwach positiv geladenen Seide gearbeitet. Es wird jetzt die Punktreihe 2 (Fig. 4) gemessen. Die Elektrizitätsdichte auf der Seide wird wieder durch einen Elektrophorversuch bestimmt. Die Punktreihe 2 liegt unterhalb der Punktreihe 1. Damit ist gezeigt, daß die Polung des Platins gegen Seide reproduzierbar ist, daß sogar unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen eine angenähere quantitative Reproduzierbarkeit möglich ist. Es werden dann noch zwei weitere Punktreihen 3 und 4 aufgenommen, die sich alle knapp untereinander anordnen. Auch hier wird nach jeder Punktreihe die Elektrizitätsdichte auf der Seide gemessen. In Tab. 1 sei eine Übersicht davon gegeben:

Tabelle 1

Punktreihe . . . . .	1	2	3	4
Elektrizitätsdichte auf der Seide . . .	+ 8,0	+ 9,0	+ 12,0	+ 18,5

Die vollständige Deckung der Punktreihen 1, 2, 3 und 4 ist nicht zu erwarten wegen der während der Reibung auch hier vor sich gehenden Veränderungen der Oberflächen. Inwieweit für die Punktreihen 2, 3 und 4 die positive Seidenladung von Einfluß auf die Polung sein kann, wird aus späteren Versuchen klar. Mit diesem Versuch ist in Übereinstimmung mit Coehn und Lotz<sup>1)</sup> die quantitative Reproduzierbarkeit der Elektrizitätsscheidung im Hochvakuum gezeigt. Das Platin lädt sich gegen unbeschwerte Seide im Hochvakuum negativ auf. Diese Polung des Platins gegen Seide soll im folgenden immer als normal bezeichnet werden.

**b) Einfluß des Luftdruckes und des Rotglühens  
im Hochvakuum auf die Erregbarkeit des Platins**

Nach dem Einbringen einer neuen in absolutem Alkohol gebadeten Platinfolie sowie neuer Seide wird die Zelle ausgepumpt und dann trockene Luft eingelassen. Diese Folie wird unter einem Federdruck von 15 g und einer konstanten Reibungsgeschwindigkeit der Scheibe von 0,9 cm/sec untersucht. Die Meßmethode ist dieselbe wie im vorangehenden Versuch, nur wird als Reibungsarbeitseinheit eine halbe Umdrehung festgesetzt, um die zur Reibung gelangenden Flächen zu schonen. Es ergeben sich bei Atmosphärendruck nur Andeutungen von Aufladungen (Fig. 5a Punktreihe 1). Nunmehr wird die Zelle auf bestes Vakuum ausgepumpt und die Folie unter gleichen Bedingungen untersucht, d. h. unter gleichem Federdruck und gleicher Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe. Es ergibt sich ein Aufladeverlauf, der durch Kurve 2 (Fig. 5a) wiedergegeben ist. Man erkennt, daß im vorliegenden Falle die Luft zwischen Folie und Seide die Elektrizitätsscheidung behindert. Sie setzt erst bei Beseitigung der Luft ein und führt wieder zur normalen Polung.

Hierauf wird die Folie in der im vorangehenden beschriebenen Weise in den Heizstromkreis eingeschaltet und 5 mal je 2 Sek. lang mit 6 Amp. Stromstärke gegläht. Die Folie glüht dabei in mittlerer Rotglut. Der Abstand der Folie von der Seide ist dabei so groß, daß letztere durch das Glühen nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Nach einigen Minuten, die zur Abkühlung der Folie ausreichen, wird diese wieder

1) A. Coehn u. A. Lotz, a. a. O.

herangeführt und unter den gleichen mechanischen Bedingungen die Kurve 3 gemessen. Die eintretende Polung bleibt normal. Die mit dem Glühen verbundene Oberflächenentgasung der Folie bewirkt eine Zunahme der geschiedenen Elektrizitätsmengen. Ähnlich wie die Metalloberfläche wird möglicherweise auch das Seidengewebe noch anhaftende Gase aufweisen, auch

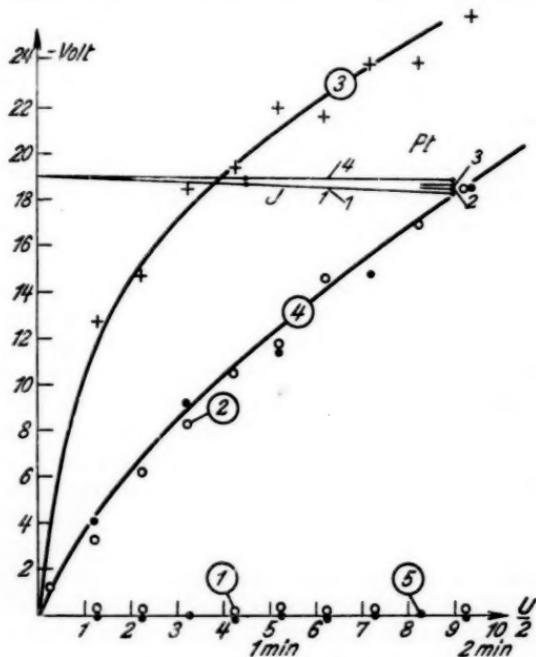


Fig. 5a

wenn es in der im voranstehenden Weise vorbehandelt wird. Eine weitere Entfernung dieser angenommenen Gasschicht ist experimentell mit Schwierigkeiten verbunden. Die Natur der Seide lässt die Anwendung hoher Temperaturen zur Entfernung der Gase nicht zu.

Nach der Messung am entgasten Metall wird trockene Luft in die Zelle hereingelassen und die Folie 24 Stdn. unter Atmosphärendruck stehen gelassen. Es wird hier eine Rückbildung der Oberflächenbeschaffenheit des Platins durch Wieder-

beladung mit Luft beabsichtigt. Die Zelle wird dann wieder bis auf bestes Vakuum ausgepumpt und die Kurve 4 gemessen. Diese fällt mit Kurve 2 zusammen. Nach Einlassen trockener Luft wird unter Atmosphärendruck wieder nur eine schwache Elektrizitätsscheidung festgestellt. Die Folie hat jetzt die Tendenz, sich schwach positiv aufzuladen (Punktreihe 5). Es folgt eine Tab. 2 zu Fig. 5a, welche die Elektrizitätsdichte auf der Seide vor bzw. nach jedem Versuch angibt.

Tabelle 2

Kurve . . . . .	1	2	3	4	5
Elektrizitätsdichte auf der Seide		.			
vor dem Versuch . . . . .	0	0	+ 4,5	+ 4	+ 5,5
nach dem Versuch . . . . .	0	+ 4,5	+ 10	+ 9	+ 5

Das Abnehmen der elektrischen Ladung der Seide von Versuch 3 nach 4 liegt daran, daß zwischen beiden Messungen die Zelle einmal mit Luft gefüllt war. Mit diesem Versuch ist gezeigt, daß der Druck der umgebenden Luft einerseits, sowie das am Metall haftende Oberflächengas andererseits mitbestimmend sind für die Mengen der geschiedenen Elektrizitäten. Die eintretende Polung ist im Hochvakuum immer normal. Die Verschiedenheit in der Lage der Kurven ist nicht begründet durch die verschieden starke positive Ladung der Seide, mit der gerieben wird. Das zeigt sich an dem annähernden Zusammenfallen der Punktreihen 1 und 5 bzw. der Kurven 2 und 4, die beide je mit verschieden stark positiv geladener Seide gemessen worden sind.

Es muß noch bewiesen werden, daß die leichtere Erregbarkeit des Platins im Hochvakuum nicht durch eine dazu parallel verlaufende bessere Isolation des Platins gegen die Seide hervorgerufen wird. Es ist im voranstehenden bemerkt worden, daß die gegenseitige Isolation der zur Reibung gelangenden Stoffe bestimmt ist für die Mengen der geschiedenen Elektrizitäten. Es ist deshalb hier vor jedem Versuch eine Isolationsprüfung vorgenommen worden. Das die Seide berührende Platin wird auf 19 Volt aufgeladen und über eine Zeit, die der Dauer des Reibungsvorganges entspricht, der Spannungsabfall gemessen. Diese so gewonnenen Isolationskurven  $J$  sind in Fig. 5a mit eingezzeichnet. Sie sagen aus, daß die Isolation des Platins

gegen die Seide vom Druck der umgebenden Luft unabhängig ist und im wesentlichen konstant bleibt. Die geringen Unterschiede sind begründet in dem Mitwirken der Bernstein-isolationen, die innerhalb der Versuchsdauer, die sich mit Rücksicht auf das Auspumpen der Zelle auf Hochvakuum und das Lufteinlassen über 3 Tage erstreckte, ihre Isolationsfähigkeit in geringem Maße ändern können. Damit ist eine Beeinflussung dieser möglichen Isolationsänderung auf die Erregbarkeit in diesem Versuche als nicht vorhanden nachgewiesen. Im Anschluß an diesen Versuch sei auf das Verhalten der Seide noch etwas eingegangen. Es wird jetzt noch einmal

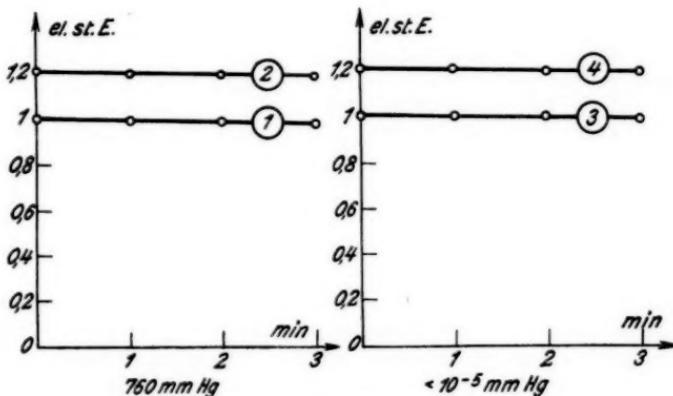


Fig. 5 b

rasch hintereinander um von den Änderungen der Bernstein-isolationen unabhängig zu sein, die Isolation der Folie ohne und anschließend bei Berührung der Seide untersucht. Zu dem Zwecke wird die Folie auf 10 Volt aufgeladen und der Spannungsabfall innerhalb 3 Minuten gemessen. Diese Zeit benötigt man ungefähr zur Aufnahme einer Aufladekurve. Die Folie befindet sich einmal in einem Abstande von 2,4 mm von der Seide und besitzt dabei einschließlich der Meßleitung eine Kapazität von 30 cm. Die Ladung nimmt in der in Fig. 5b Kurve 1 dargestellten Weise ab. Dann wird dieselbe Untersuchung vorgenommen, wenn die Folie die Seide mit einem Federdruck von 15 g berührt. Die Kapazität beträgt jetzt 36 cm. Die aufgebrachte Ladung nimmt in demselben Maße ab (Kurve 2).

Diese Untersuchung wird in derselben Weise bei einem Druck von  $< 10^{-5}$  mm Hg wiederholt (Fig. 5 b, Kurve 3 und 4).

Aus Fig. 5 b erkennt man, daß Ladungsmengen, die infolge der Berührung zwischen Platin und Seide auf dem Platin verloren gehen können, nicht feststellbar sind. Außerdem geht bei Vergleich der Kurven 1 und 3 bzw. 2 und 4 noch einmal hervor, daß die Isolation vom Druck der umgebenden Luft unabhängig ist.

In den folgenden Versuchen werden diese Beobachtungen wiederholt und daher in der Darstellung weggelassen.

#### c) Die gleiche Untersuchung mit anderem Meßverfahren

Der Reibungsmechanismus wird mit einer neuen Platinfolie und neuer Seide versehen. Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch wird jetzt jeder Zustand der Folie mit ein und demselben Quadranten der reibenden Scheibe gemessen, so daß 4 Zustände immer mit neutraler Seide untersucht werden können. Die Reibungsarbeitseinheit für einen bestimmten Druck der umgebenden Luft ist gegeben durch eine Viertelumdrehung der Scheibe, wenn man wieder den Reibungskoeffizient zwischen Platin und Seide als unveränderlich annimmt. Nach jeder Viertelumdrehung wird der Ausschlag am Elektrometer gemessen, die Folie abgezogen, damit die Quadranten, die als elektrisch neutral für die folgenden Messungen reserviert werden sollen, unberührt vorbeilaufen können und die Ausgangslage der Scheibe wieder eingestellt. Hierauf wird die Folie wieder herangeführt und der Ausschlag der folgenden Viertelumdrehung gemessen. Das Heranführen und Abziehen der Folie läßt sich rasch bewerkstelligen. Der Elektromagnet  $M_1$  läuft dabei dauernd. Um die Scheibe zu drehen bzw. zu arretieren, wird wieder nur das Magnetfeld ein- bzw. ausgeschaltet.

Von den 4 möglichen Zuständen, welche so mit neutraler Seide gemessen werden können, wird der erste bei 10 mm Hg gemessen (Fig. 6 Kurve 1). Bei  $2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg wird die Kurve 2 gemessen. Nach fünfmaligem Glühen mit je 6 Amp. Stromstärke entsteht die Kurve 3. Die Wiederbeladung der Folie mit Luft und anschließendes Auspumpen bis zum Hochvakuum ergibt die Kurve 4. Damit sind alle 4 neutralen Quadranten der reibenden Scheibe verbraucht.

Der Versuch ergibt, daß sich mit steigendem Vakuum und schließlicher Oberflächenentgasung der Folie die Aufladekurven nach oben verlagern. Die Wiederbeladungen der Folie mit Luft bewirkt wieder eine Abnahme der Erregbarkeit. Dieser Versuch befindet sich in Übereinstimmung mit den vorangehenden Versuchen. Es ist einerlei, ob die Folie wie hier mit neutraler oder wie im vorhergehenden Versuch mit schwach positiv geladener Seide zur Reibung gelangt. Für die Verschiedenheit der Aufladungskurven ist damit nur der Gasdruck sowie der Zustand der Oberfläche des Platins bestimmd.

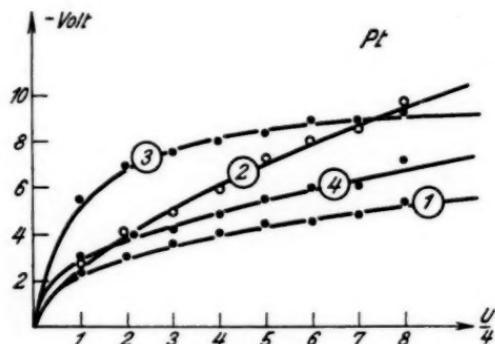


Fig. 6

d) Das Verhalten einer geglähten gegenüber einer ungeglühten Platinfolie in Luft verschiedenen Druckes

In Fig. 5a (Punktreihe 5) erkennt man die Tendenz des Platins, bei Reibung positiv zu werden. Im folgenden wird diese Erscheinung näher untersucht.

Der Reibungsmechanismus wird mit einer neuen Platinfolie und mit neuer Seide versehen. Nach dem Auspumpen und Einlassen von trockener Luft wird die Folie im Atmosphärendruck untersucht. Zur weitgehendsten Schonung der Oberflächen wird der Ausschlag nach jeder Viertelumdrehung gemessen.

Die Folie wird erst schwach negativ und strebt dann einer positiven Polung zu (Fig. 7 Kurve 1). Im Hochvakuum erhält man wieder den normalen Aufladeverlauf (Kurve 2). Das Glühen bei Rotglut ergibt ebenfalls wieder eine Zunahme der

Erregbarkeit in derselben Richtung (Kurve 3) und das Wiederbeladen der Folie mit Luft und anschließendes Auspumpen auf das Höchstvakuum die Kurve 4. Kurve 2 und 4 fallen wieder annähernd zusammen.

Bis hierher befinden sich die Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen der vorangehenden Versuche. Untersucht man jetzt diese im Hochvakuum geglühte Folie in trockener Luft, so erhält man den durch Kurve 5 wiedergegebenen Aufladeverlauf. Die

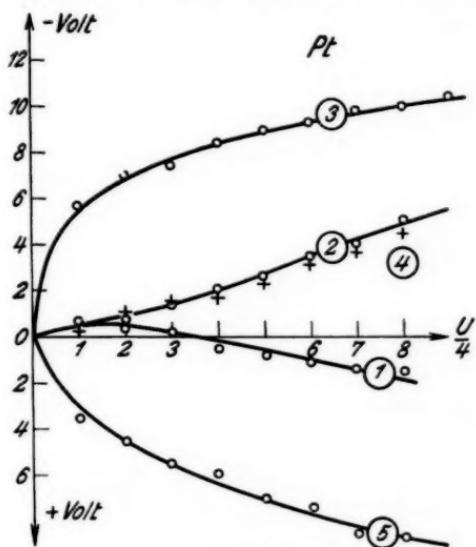


Fig. 7

Folie wird unter diesen Bedingungen in Luft durch Reibung eindeutig positiv. Man erkennt, daß bei Messungen in Luft die Vorbehandlung der Folie eine Rolle spielt.

Da nach diesem Versuche das durch Glühen vorbehandelte Platin im Hochvakuum negativ, an Luft positiv wird, soll jetzt untersucht werden, welche Luftpumpe hinreicht, um die Umpolung des Platins herbeizuführen. Nach dem Einbringen von neuem Platin und neuer Seide wird die Zelle auf bestes Vakuum ausgespumpt und die Folie in derselben Weise wie oben gebrüht (5 mal je 2 Sek. mit 5 Amp.). In Fig. 8a Kurve 1 ist der gemessene Aufladeverlauf wiedergegeben. Die Wiederbeladung

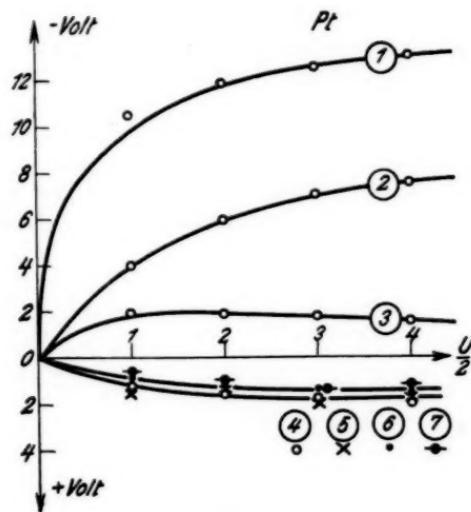


Fig. 8 a

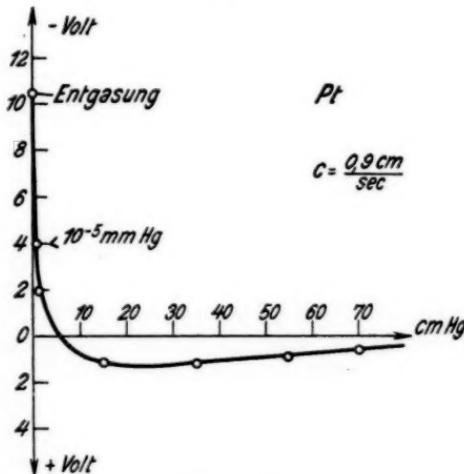


Fig. 8 b

der Folie mit Luft und anschließendes Auspumpen auf das Höchstvakuum ergibt die Kurve 2. Bei 10 mm Hg ist Kurve 3 gemessen. Es folgen dann 4 weitere Kurven 4, 5, 6, 7, welche

bei bzw. 150, 350, 550, 750 mm Hg Luftdruck gemessen sind. Diese letzten Kurven weichen nur in geringem Maße voneinander ab. In Tab. 3 sind die nach jedem einzelnen Versuche gemessenen Ladungsdichten auf der Seide zusammengestellt. Sie enthält weiter die Angabe des Quadranten der reibenden Scheibe, der bei jedem einzelnen Versuche zur Verwendung gelangte.

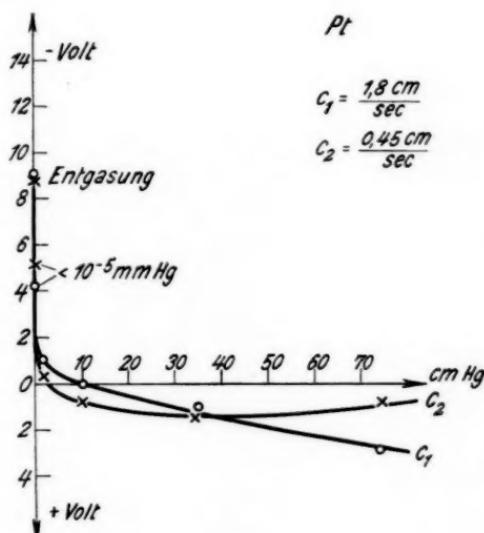


Fig. 8c

Tabelle 3

Versuch . . . . .	1	2	3	4	5	6	7
Quadrant . . . . .	1	2	3	3	3	3	3
Elektrizitätsdichte auf d. Seide	+ 35	+ 22	+ 12	+ 10	+ 8	+ 6	+ 5

Es sei hier besonders auf die Abnahme der positiven Seidenladung des Quadranten 3 von dem Versuche an, der durch Kurve 3 wiedergegeben ist, hingewiesen. Bei 10 mm Hg nimmt die Seide des Quadranten 3 noch eine Ladungsdichte von + 12 an. Bei 150 mm Hg gibt die Seide diese positive Ladung zum Teil wieder ab. Das Platin wird von diesem Druck

der umgebenden Luft an positiv elektrisch, auch wenn es mit positiv elektrisch geladener Seide zur Reibung gelangt.

Trägt man jetzt die nach der ersten Viertelumdrehung auf der Platinfolie erregten Elektrizitätsmengen in Abhängigkeit vom Druck der umgebenden Luft auf, so erhält man eine in Fig. 8b dargestellte Kurve. Man erkennt, daß für den vorliegenden Reibungsvorgang Änderungen des Druckes der umgebenden Luft von kleinsten Drucken bis 10 cm Hg von großem Einfluß für die Mengen der geschiedenen Elektrizität sind. Weiterhin erkennt man, daß bereits ein kleiner Druck von umgebender Luft ausreicht, um das Platin zur Umpolung zu veranlassen.

In Fig. 8c sind die Ergebnisse an einer anderen neuen Folie wiedergegeben, wenn man dieselben Untersuchungen bei einer Reibungsgeschwindigkeit von 0,45 bzw. 1,8 cm/sec vornimmt. Man erkennt, daß der Kurvencharakter, auch bei anderen Reibungsgeschwindigkeiten, gewahrt bleibt.

#### e) Über den Endverlauf der Aufladekurven

Der Verlauf der bisherigen Kurven läßt vermuten, daß sich nach längerem Reiben ein Kurvenverlauf einstellt derart, daß der Differentialquotient der durch Reibung erzeugten Spannung nach der Reibungsarbeit immer kleiner und schließlich annähernd konstant wird. Letzteres ist begründet durch die Ausbildung eines elektrischen Feldes, welches von der Seide nach dem Platin geht und den Elektronenübergang von der Seide nach dem Platin um so mehr abbremst, je höher das Platin negativ geladen ist. Diese Vorstellung setzt voraus, daß man sich die reibungselektrischen Vorgänge in Elektronenwanderungen zwischen den zur Berührung gelangenden Flächen vorstellt. In Fig. 9 ist der allen im Hochvakuum normalen Aufladekurven charakteristische Verlauf wiedergegeben. Es werden anfangs aller zwei Umdrehungen, später in größeren Abständen die Ausschläge gemessen.

In Fig. 10 gelangt ein weiterer Versuch zur Darstellung. Es wird eine neue Platinfolie in derselben Weise wie im vorhergehenden Versuch auf den Endverlauf hin untersucht (Kurve 1). Die nach Ablauf dieser Messung auf der Seide im Durchschnitt vorhandene Elektrizitätsdichte beträgt + 32. Untersucht man jetzt dieselbe Platinfolie unter sonst vollständig gleichen Be-

dingungen, nur mit einem bestimmten ein und demselben Quadranten, so erhält man Kurve 2 (Fig. 10). Hier tritt der charakteristische Endverlauf eher ein. Die durch Reibung geschiedenen Elektrizitätsmengen verteilen sich auf eine kleinere

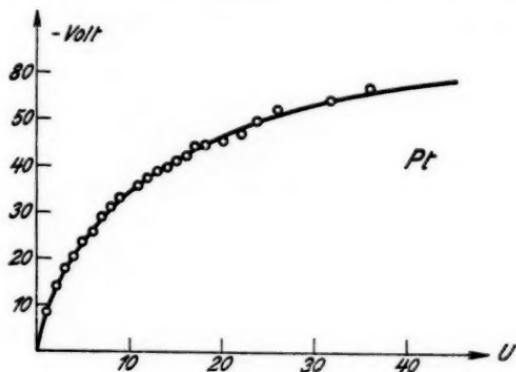


Fig. 9

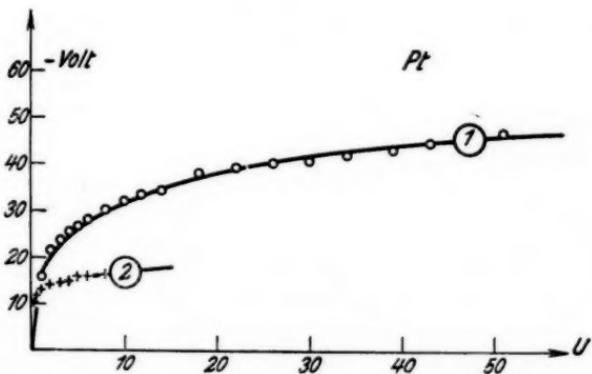


Fig. 10

Fläche. Damit wird die zum Abbremsen des Elektronenüberganges notwendige Elektrizitätsdichte auf der Seide eher erreicht. Die nach Ablauf dieser Messung auf der verwendeten Seide festgestellte Elektrizitätsdichte beträgt + 45.

**f) Der Einfluß des intensiveren Glühens im Hochvakuum auf die Erregbarkeit des Platins**

Nach Einsetzen einer neuen Platinfolie und neuer Seide wird die Zelle auf bestes Vakuum ausgepumpt. Es gelangt wieder die Quadrantenmethode zur Anwendung, wobei eine Viertelumdrehung die Reibungsarbeitseinheit darstellt. Der

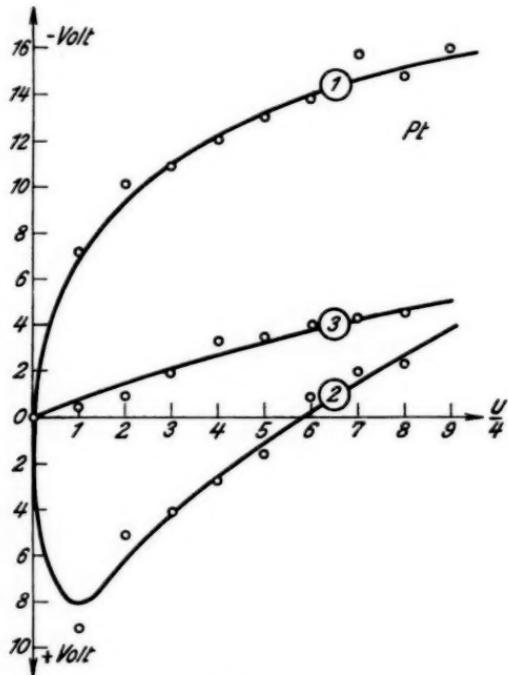


Fig. 11

wirkende Federdruck beträgt 15 g und die Reibungsgeschwindigkeit 0,9 cm/sec. Die erste Messung wird im Hochvakuum ausgeführt und ergibt für das Platin wieder die bisher gemessene normale Polung (Fig. 11 Kurve 1). Hierauf wird die Folie in den Heizkreis eingeschaltet und jetzt dreimal eine Sekunde lang der Weißglut ausgesetzt (9 Amp. Glühstromstärke). Der anschließend unter gleichen mechanischen Bedingungen erfolgende Verlauf der elektrischen Aufladung des Platins ist durch Kurve 2

wiedergegeben. Wie aus dieser Kurve hervorgeht, erhält man durch das kurzzeitige starke Glühen nach anfänglichem Reiben eine positive Aufladung des Platins, die dann bei weiterem Reiben sofort abnimmt und in die negative normale Aufladung überzugehen strebt. Ein weiterer Versuch ergibt dann auch wieder die bisher im Hochvakuum gemessene normale Polung (Kurve 3).

Es wird angenommen, daß dieses gesonderte Verhalten des auf Weißglut geblühten Platins begründet ist in der bei diesen hohen Temperaturen auf der Metallfläche sich bildenden Metall-dampfschicht. Mit dem anfänglichen Reiben erfolgt eine Abtragung dieser Schicht, die mit einer positiven Polung der Platinfolie verbunden ist. Ist diese Schicht abgetragen, dann setzt die normale Polung wieder ein.

Nach diesem starken Glühen sind aus dem Platin Glüh-elektronen ausgetreten. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, haben sich diese Glüh-elektronen auf die Seide fast gleich verteilt niedergeschlagen. Die Kurven 2 und 3 sind demnach beide mit negativ geladener Seide erhalten worden. Es soll hier hervorgehoben werden, daß der anormale Verlauf der Kurve 2 im Hochvakuum nicht begründet ist in dieser bei der Reibung zur Anwendung gelangten negativ elektrisch geladenen Seide (vgl. nächsten Versuch; Fig. 12).

Tabelle 4

Quadranten . . . . .	1	2	3	4
Elektrizitätsdichte nach Versuch 1 . .	+ 9	0	0	0
Nach dem Glühen . . . . .	- 8,5	- 17,5	- 16,5	- 17,5

#### g) Wiederholung dieser Versuche

Es soll jetzt der Unterschied des starken gegenüber dem schwachen Glühen untersucht werden. Der vorhergehende Versuch wird unter denselben mechanischen Bedingungen an einer neuen Folie wiederholt (Fig. 12).

Kurve 1 gibt den Verlauf bei 760 mm Hg, Kurve 2 den bei  $< 10^{-5}$  mm Hg wieder. Dreimaliges je 2 Sek. dauerndes Glühen mit 5 Amp. Stromstärke führt zur Kurve 3. Erst das starke Glühen ergibt die Kurve 4. Es wurde hierbei 8 mal je 2 Sek. lang mit 9,5 Amp. geblüht (helle Weißglut). Die Kurve 4 zeigt denselben Verlauf wie Kurve 2 in Fig. 11, d. h. nach anfäng-

lichem Reiben eine starke anormale positive Polung des Platins, die dann langsam in die normale überzugehen strebt.

Im Gegensatz zum vorigen Versuch ist hier nach dem starken Glühen mit positiv geladener Seide (Dichte + 20) gemessen worden. Dazu wird der Folie zur Verhinderung des Elektronenaustrettes aus der Folie während des Glühens eine positive Spannung erteilt. Läßt man nunmehr diese positive

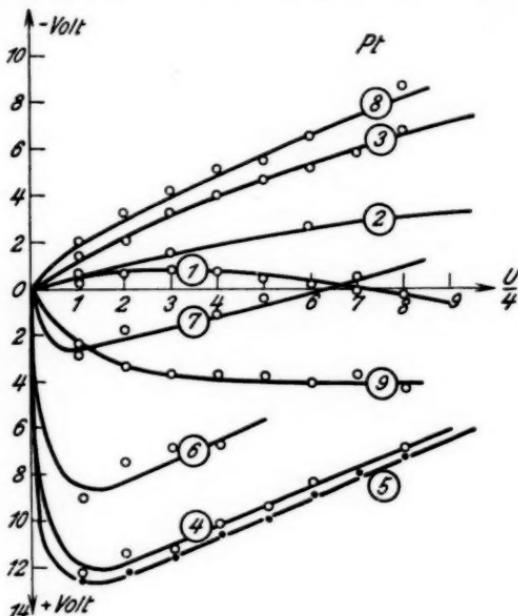


Fig. 12

Spannung weg und damit die Glühelektronen aus dem Platin austreten, so kann mit ihnen die positive Seidenladung neutralisiert werden. Es genügt dafür kurzzeitiges helles Glühen. Tab. 5 gibt die Elektrizitätsdichte auf der Seide vor und nach dem Versuche einer Neutralisierung mittels Glühelektronen wieder. Es soll daran die Wirkung einer kurzzeitigen, etwa 1 Sek. dauernden Weißglut erkannt werden. Die positiven Ladungsdichten auf der Seide, welche dabei neutralisiert werden, sind entstanden durch die vorangegangene Reibung und Ablagerung positiver Thermionen, die in geringem Maße bei

Anlegen von positiver Spannung an die Folie beim Glühen derselben aus ihr heraustreten.

Tabelle 5

Quadranten . . . . .	1	2	3	4
Elektrizitätsdichte vor der Entladung	+ 27	+ 20	+ 30	+ 30
Nach Entladung mittels Glühelektronen	- 2	- 2	- 2	- 4

Man erkennt, daß sich die Elektronen fast gleich verteilt auf alle positiven Quadranten der Seide niederschlagen.

Nach dieser Glühung, die zu einer schwachen negativen Ladung der Seide führte, wird die Kurve 4 wiederholt mit dem einzigen Unterschiede, daß diesmal mit schwach negativ geladener Seide gerieben wird. Es ergibt sich angenähert der selbe Kurvenverlauf (Kurve 5). Anschließend ist die Kurve 6 gemessen. Es zeigt sich also, daß dieser anormale Kurvenverlauf nicht bedingt ist durch die Art der Ladung, die sich auf der reibenden Seide befindet. Die Folie wird nun etwa 12 Stunden der trockenen Luft von Atmosphärendruck ausgesetzt. Nach Auspumpen der Zelle auf bestes Vakuum werden unter gleichen mechanischen Bedingungen hintereinander die Kurven 7 und 8 gemessen. Man erkennt, daß sich die Folie immer mehr ihrer vollständig normalen Polung nähert.

Den gesamten in Fig. 12 unter den verschiedenen Bedingungen im Hochvakuum gemessenen Kurven ist immer die Tendenz eigen, dem Platin eine normale negative Polung zu kommen zu lassen.

Untersucht man nun nach dieser Glühbehandlung die Folie in Luft von Atmosphärendruck, so ergibt sich wieder eine eindeutige positive Aufladung des Platins (Kurve 9, vgl. Fig. 7 und 8a).

In Fig. 13 ist die Fortsetzung des in Fig. 7 dargestellten Versuches wiedergegeben. Die Folie wird hier noch der Weißglut unterzogen und man erhält wieder den nach dieser Behandlung charakteristischen Kurvenverlauf (Kurve 6). Die Folie behält hierauf im Hochvakuum ihre normale Polungstendenz bei (Kurve 7).

#### **h) Versuche an Gold und Palladium**

Im folgenden gelangt eine Goldfolie zur Untersuchung. Diese wird auf eine Platinfolie aufgespannt, damit sie der

mechanischen Beanspruchung standhalten kann. Sie wird ebenso wie das Platin vor dem Einbringen in die Zelle in absolutem Alkohol gebadet. Die Zelle wird ausgepumpt und dann trockene Luft hereingelassen. Jeder einzelne Versuch wird nun wie bisher mit einem Quadranten der reibenden Scheibe ausgeführt, so daß vier Versuche mit elektrisch neutraler Seide gemacht werden können. Unter einem Federdruck von 15 g und einer Reibungsgeschwindigkeit von 0,9 cm/sec wird

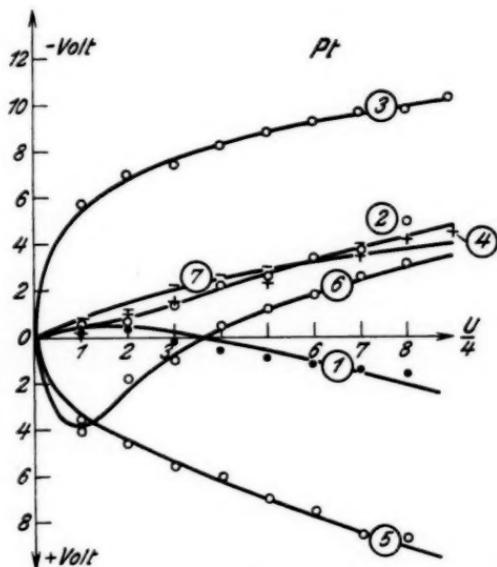


Fig. 13

in Luft von Atmosphärendruck Kurve 1 (Fig. 14) im Hochvakuum Kurve 2 gemessen. Das Glühen auf dunkle Rotglut ruft ebenso wie bei Platin eine Zunahme der Erregbarkeit hervor (Kurve 3). Das Hereinlassen von trockner Luft, anschließendes Stehenlassen der Folie in Luft von Atmosphärendruck und Auspumpen auf das Höchstvakuum führt zu Kurve 4. Es fallen wie bei den Untersuchungen an Platin die Kurven 2 und 4 annähernd zusammen. Der Versuch wird an derselben Folie wiederholt (Fig. 15). Kurve 1 ist in Luft von Atmosphärendruck, Kurve 2 im Hochvakuum gemessen. Das Glühen in der

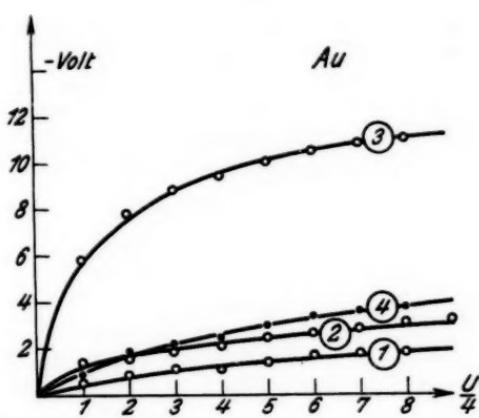


Fig. 14

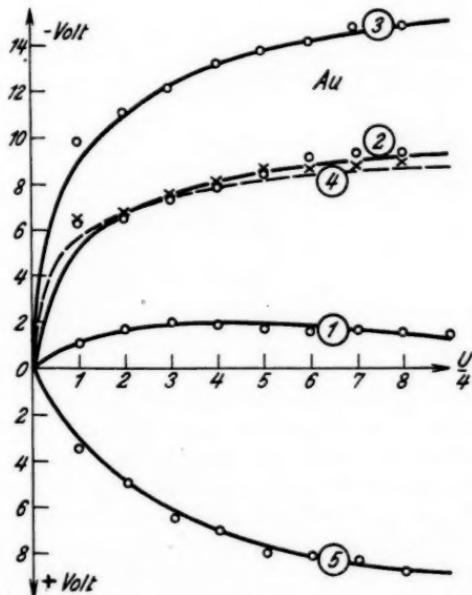


Fig. 15

gleichen Weise wie im vorhergehenden Versuch führt zur Kurve 3. Es wird nun versucht, das bei Gold nicht durchführbare helle Glühen durch eine Dauerglühung von mittlerer Rotglut zu ersetzen. Dazu wird 80 mal intermittierend geglüht. Die Erregbarkeit des Goldes hat dabei etwas abgenommen (Kurve 4). Das hereinlassen von trockner Luft macht jetzt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das Gold positiv elektrisch (Kurve 5).

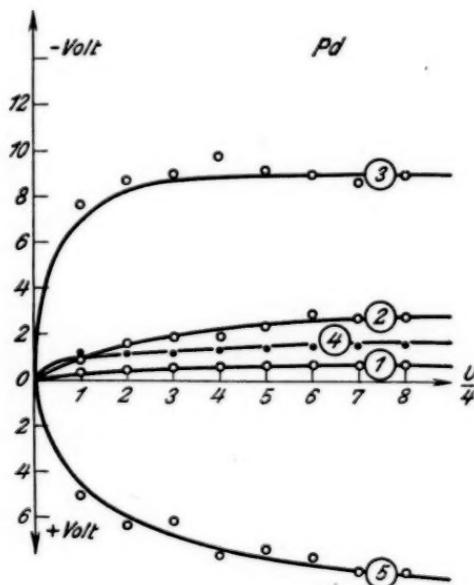


Fig. 16

Unter den gleichen Bedingungen wie diese Goldfolie wird noch eine Palladiumfolie untersucht (Fig. 16). Kurve 1 ist in Luft von Atmosphärendruck, Kurve 2 im Hochvakuum gemessen. Das fünfmalige Glühen mit 3 Amp. Glühstromstärke führt zu Kurve 3. Es wird trockne Luft eingelassen und auf das Höchstvakuum ausgepumpt. Die Erregbarkeit des Palladiums hat wieder abgenommen (Kurve 4). Die anschließende Untersuchung der Folie in trockner Luft von Atmosphärendruck ergibt die Kurve 5.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Gold und das Palladium bei Reibung mit Seide ein dem Platin analoges Verhalten zeigen. Es wird im Hochvakuum eine reproduzierbare negative Polung dieser Metalle gemessen. Das Glühen mittels Rotglut ergibt für alle Metalle eine Zunahme der Erregbarkeit im gleichen Sinne. Die Polung in Luft von Atmosphärendruck hängt von der Vorbehandlung dieser Metalle ab.

#### 5. Theorie der Reibungselektrizität und Besprechung der vorliegenden Versuchsergebnisse

Auf Grund ihrer Versuche deuten Coehn und Curs<sup>1)</sup> das Zustandekommen der Aufladung der Metalle gegen Dielektrika in folgender Weise.

Alle Metalle geben infolge ihrer hohen Elektronenkonzentration Elektronen an das sie berührende Dielektrikum ab und laden sich deshalb selbst positiv. Dieser Wirkung überlagert sich eine zweite, welche darauf beruht, daß die Metalle eine Lösungstension gegenüber dem Dielektrikum besitzen, demzufolge sie positive Ionen in das Dielektrikum, welches als Lösungsmittel aufgefaßt wird, entsenden, also selbst negativ geladen zurückbleiben. Die Aufladung, die beobachtet wird, ist der aus diesen beiden gegeneinander gerichteten Wirkungen resultierende Effekt.

Die Scheidung der positiven und negativen Ladung wird hier auf stoffliche Verschiedenheiten der miteinander zur Berührung kommenden Körper zurückgeführt. Es ist nun auch möglich, zwischen zwei stofflich gleichen Körpern Elektrizität durch Reibung zu scheiden.

Im Hinblick auf diese Tatsache zieht Böning<sup>2)</sup> die relativen Größenverhältnisse der bei der Reibung aufeinander wirkenden Körper für das Zustandekommen und den Sinn der Elektrizitätsscheidung heran. Es seien hier die wesentlichen Merkmale seiner Anschauungen hervorgehoben. Er geht von den Erscheinungen der Staubelektrizität aus und bildet sich eine Hypothese des Stoßeffektes und eine Hypothese des Abreißeffektes. Durch Versuche wird er seinen Hypothesen gerecht. Er findet, daß beim Stoß disperter Teilchen auf kompakte Körper eine Elektrizitätsscheidung in der Weise

1) A. Coehn und A. Curs, Ztschr. f. Phys. **29**, S. 186—195. 1925.

2) P. Böning, Ztschr. f. techn. Phys. **8**, S. 385. 1927.

eintritt, daß die Teilchen positiv, die kompakten Körper negativ elektrisch werden. Dieser Effekt ist unabhängig von der Natur der Stoffe, er ergibt sich also auch bei chemisch gleichen Stoffen. Für die Elektrizitätsscheidung, welche beim Abreißen von Teilchen, Spänen oder Tropfen eintritt, benutzt er die Hypothese des Abreißeffektes. Nach diesem müssen die abgetrennten Teilchen immer die negative Ladung aufweisen. Dieser Effekt gilt ebenfalls für chemisch gleiche und chemisch verschiedene Stoffe.

Böning deutet nun die Erscheinungen der Reibungselektrizität als Stoß- bzw. Abreißeffekte, die sich zwischen den Einzelteilchen der zur Reibung gelangenden kompakten Körper abspielen. Seine Hypothesen stützen sich vornehmlich auf Versuche an Nichtleitern und Halbleitern.

Es sei nunmehr auf eine Besprechung der vorliegenden Versuchsergebnisse eingegangen.

Eine neue, nur mit Alkohol vorbehandelte Metallfolie zeigt bei den hier vorliegenden Reibungsverhältnissen in trockner Luft eine schwache Erregbarkeit. Dabei wird das Metall negativ elektrisch. Es kann dabei auch während des Reibens die anfängliche negative Ladung in eine positive übergehen (Figg. 7, 12 und 15). Diese Erscheinung der unbestimmten Polung der Metalle bei Reibung in Luft von Atmosphärendruck ist bekannt und tritt z. B., wie anfangs erwähnt, in der unbestimmten Polung der selbsterregenden Influenzmaschine in die Erscheinung. Die Reproduzierbarkeit in der Polung tritt nun dann sofort ein, wenn man die Metalle im Hochvakuum dem Reibungsvorgang unterzieht. Die Metalle zeigen dann ausnahmslos eine reproduzierbare Polung (Fig. 4) in der Weise, daß im vorliegenden Falle die Edelmetalle Platin, Gold und Palladium negativ elektrisch gegen Seide werden. M. Jones<sup>1)</sup> und Heissner<sup>2)</sup> messen unter Anwendung größerer Reibungsdrucke bei Versuchen an Luft auch eine negative Aufladung der Edelmetalle gegen Seide. Offenbar wird bei starken Drucken die Zwischenwirkung der Luft ausgeschaltet. Die Beobachtung, daß die Mengen der geschiedenen Elektrizitäten unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen mit abnehmendem Druck der umgebenden Luft immer größer werden, kann so gedeutet

1) M. Jones, a. a. O.

2) C. Heissner, a. a. O.

werden, daß die Luftmoleküle der Elektrizitätsscheidung, die normalerweise im Hochvakuum vor sich gehen würde, hindern im Wege stehen (Fig. 5). Es besteht die Berechtigung zu der Annahme, daß die zwischen Metall und Seidenfasern wirkende Adhäsion mit Beseitigung der zwischen ihnen befindlichen Luftsicht größer wird. Es werden also die Fasern der Seide zahlreicher an der berührten Metallfläche haften. Es liegt nun nahe, die bei der Reibung erfolgende Elektrizitätsscheidung so zu deuten, daß diese beim Abtrennen der an der Metallfläche haftenden Seidenfasern erfolgt, daß also ein Abreißeffect vorliegt. Die hierbei eintretende Polung entspricht nicht dem Sinne, wie sie Böning in seiner Theorie fordert. Nach dieser müßten die Seidenfasern, als disperse Teilchen aufgefaßt, beim Abreißen negativ elektrisch werden. Allerdings mißt Böning den Abreißeffect bei weit größeren Geschwindigkeiten der dispersen Teilchen.

Nach den vorliegenden Versuchen behalten die Edelmetalle im Hochvakuum negative Ladung zurück. Sie bringen die von ihnen bekannte Eigenschaft, sich elektronegativ zu verhalten, zur Geltung.

Werden nun die auf dem Metall haftenden Gasschichten mittels Glühung entfernt, so werden die Fasern der Seide noch zahlreicher an der Metallfläche haften. Demzufolge nimmt dann auch beim Abreißen der Fasern die Menge der geschiedenen Elektrizität zu. Die Oberflächengase erweisen sich also als hemmend für die normalerweise zwischen beiden Stoffen erfolgende Elektrizitätsscheidung. Dies wird erhärtet durch die Beobachtung, daß die Metalle nach Wiederbeladung mit dieser Gasschicht die Größe der ursprünglichen Erregbarkeit wieder annehmen (vgl. Figg. 5, 7, 13, 14, 16 Kurve 2 und 4).

Es sei nun auf die Vorgänge, welche sich in der Grenzschicht der zur Reibung gelangenden Körper abspielen, etwas näher eingegangen. Die von außen zugeführte mechanische Energie findet man im allgemeinsten Falle in einer Deformation der Oberflächen und in elektrischer Energie wieder. Die elastische Deformation einzelner Oberflächenelemente wird sich in einer Erwärmung der Körper, die bleibende Deformation in einer Umgestaltung ihrer Oberflächen äußern. Die Art der vorliegenden Versuche und die Natur der zur Reibung gelangenden Stoffe lassen die Annahme zu, daß eine Umsetzung

der von außen zugeführten Energie in Wärme bzw. in bleibende Deformation nur in sehr geringem Maße möglich ist.

Die mit der Reibung verbundene Elektrizitätsscheidung wird lediglich bedingt sein durch die innige Berührung, welche zwischen einzelnen Oberflächenelementen der beiden zur Reibung gelangenden Körper für eine kurze Zeit besteht. Während dieser innigen Berührung ist der Abstand der Moleküle beider Stoffe voneinander an ausgezeichneten Stellen so klein, daß ein Elektronenübergang möglich wird. Die treibende Kraft dieses Elektronenüberganges ist zunächst noch nicht bekannt. Es entsteht demnach in der Grenzschicht der beiden zur Berührung gelangenden Stoffe ein elektrisches Feld, welches erst, ähnlich den Vorgängen bei einem Plattenkondensator, bei der Trennung der Stoffe nach außen hin wahrnehmbar wird.

Bei den vorliegenden Versuchen würde also der Elektronenübergang bereits bei der durch die Reibung hervorgerufenen innigen Berührung zwischen Metallfläche und Seidenfasern stattfinden. Erst beim Abreißen der Fasern tritt der Elektronenübergang nach außen hin in die Erscheinung, in dem hier die an der Folie gemessene Spannung steigt. Es werden gewissermaßen der Zahl der Berührungsstellen entsprechend viele kleine Kondensatoren aufgezogen. In diesem Aufziehen der Kondensatoren findet sich ein Teil der von außen zugeführten mechanischen Energie wieder. Mit dieser Erklärungsweise würde die Annahme im Einklang stehen, daß die Kraft, mit welcher die Oberflächenelemente zweier Körper aneinanderhaften, elektrischer Natur ist.

Es mag über einige Beobachtungen berichtet werden, die für die eben beschriebene Betrachtungsweise der reibungselektrischen Erscheinungen einen experimentellen Beitrag bilden können.

Es wurde eine Goldfolie unter den im voranstehenden beschriebenen Bedingungen untersucht. Es zeigte sich hier, daß nach Ablauf des Reibungsvorganges, wobei sich die Flächen noch berühren, eine weitere Zunahme der auf der Folie gemessenen Spannung eintritt (Kurve 1). Es liegt die Vermutung nahe, daß beim Arretieren der reibenden Scheibe noch ein gewisser Teil der Fasern in der Weise an der Metallfläche anhaftet, daß letztere gemäß den wirkenden Adhäsionskräften elastisch gespannt sind. Diese elastisch gespannten Fasern

reißen unter der nunmehr erst nach außen bemerkbar werdenden Elektrizitätscheidung nach und nach ab und bewirken so eine Zunahme der auf der Folie beobachteten Spannung. Nach einiger Zeit erst wird der normale Spannungsabfall beobachtet, der hervorgerufen wird durch das Abfließen der negativen Ladung der Folie über die Bernsteinisolationen. Wird die Folie gleich nach Ablauf des Reibungsvorganges von der Scheibe abgezogen, so ergibt sich ein in Kurve 2 angegebener Spannungsabfall.

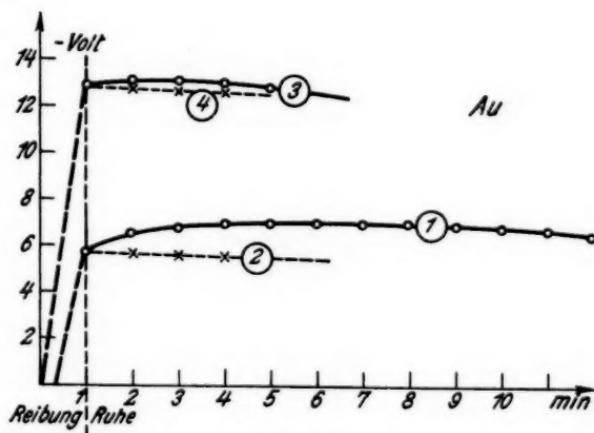


Fig. 17

Die eben beschriebene Beobachtung wurde an einer zweiten Goldfolie wiederholt (Kurve 3 bzw. 4). An Platin und Palladium wurden diese Erscheinungen nicht beobachtet.

Ein gesondertes Verhalten zeigt das Platin, nachdem es der Weißglut unterzogen worden ist. Es wird bei Reibung anfänglich positiv, dann sofort wieder normal negativ elektrisch. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann an die Beobachtungen von Böning angeknüpft werden. Er stellte fest, daß der Staub bei Trennung von kompakten Körpern gleichen Stoffes immer negativ elektrisch ist, der kompakte also positiv zurückbleibt. Im vorliegenden Falle müßte sich Metall in zerstäubter Form auf der Metalloberfläche befinden. Dieses Zerstäuben ist offenbar auf die hohen Glühtemperaturen zurückzuführen. Sollte für das Zustandekommen eines derartigen Abreißeffektes

zwischen Metalldampf und Metallfläche die hier vorliegenden Reibungsgeschwindigkeiten zu klein sein, so bietet sich noch eine andere mögliche Erklärungsweise, daß der an der Oberfläche durch Glühen entstehende Metalldampf durch das Glühen selbst mit negativen Ladungen (Glühelektronen) versehen wird. Beim anfänglichen Reiben wird diese Metalldampfschicht mit den daran haftenden negativen Ladungen abgetragen. Daß es sich hierbei nicht um einen Gaseffekt handelt, geht aus dem Versuch hervor, der in Fig. 12 wiedergegeben ist. Nach Aufnahme der Kurve 6 wurde in die Zelle Luft bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Nach Wiederauspumpen auf das Höchstvakuum wurde nicht nur der normale Verlauf (Folie negativ) gemessen, sondern zunächst eine anfänglich positive Ladung (Fig. 12, Kurve 7). Wie aus Kurve 6 hervorgeht, ist die angenommene Metalldampfschicht noch nicht so weit abgetragen, daß man für die Kurve 7 einen normalen Verlauf erwarten könnte.

Die Folie wird also nur vorübergehend positiv elektrisch. Sobald der Metalldampf durch den Reibungsvorgang abgetragen ist, setzt der ursprünglich normale zwischen Seidenfaser und Metallfläche wirkende Abreißeffekt ein. Es zeigt sich in der Tat, daß der Verlauf der Aufladekurven bis auf den Anfangsverlauf ähnlich ist (vgl. Fig. 11, Kurve 1 und 2; Fig. 13, Kurve 3 und 6).

Aus den vorliegenden Versuchen geht weiter der Einfluß des Druckes der umgebenden Luft auf den Sinn und das Maß der eintretenden Elektrizitätsscheidung hervor (Fig. 8a, b).

Es ist bemerkenswert, daß eine im Hochvakuum durch Glühen vorbehandelte Folie bei der anschließenden Reibung in trockner Luft von Atmosphärendruck eindeutig positiv wird und nicht mehr die Eigenschaft der willkürlichen Polung aufweist.

#### Zusammenfassung

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, welche gestattet, reibungselektrische Untersuchungen im Vakuum nach der quantitativen Seite hin vorzunehmen.
2. Es werden die Metalle Platin, Gold und Palladium untersucht und festgestellt, daß die bei Reibung dieser Metalle im Hochvakuum eintretende Polung reproduzierbar ist.
3. Die Menge der durch Reibung geschiedenen Elektrizität

im Hochvakuum ist von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalles abhängig. Die Entgasung der Oberflächen durch Rotglühen führt zu einer Zunahme der geschiedenen Elektrizitätsmenge. Die Wiederbeladung der Metalle mit Gas gibt wieder die ursprüngliche Erregbarkeit.

4. Bei Reibungsversuchen, welche an Platin nach Weißglut vorgenommen wurden, zeigt sich infolge einer angenommenen Einwirkung von zerstäubtem Platin, welches sich auf der Platinoberfläche befindet, eine vorübergehende positive Polung des Platins. Nach Abtragen dieser Schicht setzt die normale Polungstendenz wieder ein.

5. Es wird der Einfluß des Druckes der umgebenden Luft auf den Sinn und die Größe der erfolgenden Elektrizitäts-scheidung untersucht.

Es sei mir nunmehr gestattet, dem Direktor des Physik. Institutes gegenüber, Hrn. Prof. Dr. H. Dember, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung, sowie für die stete Förderung, die er ihr zuteil werden ließ.

Dresden, im Oktober 1928.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

*Bemerkungen zu der von A. Glaser gefundenen  
Anomalie des Diamagnetismus der Gase*

*Von Hans Buchner*

(Mit 4 Figuren)

I. Teil

Das von A. Glaser<sup>1)</sup> gefundene anormale Verhalten diamagnetischer Gase bei niederen Drucken (Zunahme der Suszeptibilität auf etwa den dreifachen Wert) ist weder theoretisch geklärt, noch späterhin bei eigens zu diesem Zwecke mit anderen Methoden veranstalteten Messungen<sup>2)</sup> wiedergefunden worden. Es sei deshalb auf eine Tatsache aufmerksam gemacht, die eine mögliche Erklärung für das Glasersche Ergebnis nahe legt.

1. Glaser benützt zur Messung der Suszeptibilität ein an einem Torsionsfaden aufgehängtes Stäbchen aus Bleiglas (diamagnetisch). Durch Aufschmelzen von Kobaltglas (paramagnetisch) erreicht er es, daß das Stäbchen im ganzen „etwa so paramagnetisch wie die Luft“ ist. Ein exakte Durchrechnung oder ein einfacher Einstellungsversuch im Magnetfeld zeigt aber, daß ein einheitliches magnetisches Moment nie zustande kommt, vielmehr die einzelnen Komponenten getrennt wirksam sind. Die sich daraus ergebenden Abweichungen gegen den Glaserschen Ansatz fallen aber bei konstanter Winkeleinstellung des Stäbchens heraus.

2. Dagegen ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Stäbchens. Während Glaser ansetzt:

$$\Delta \chi = \bar{\chi}^{T_0} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

1) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924; 78. S. 641. 1925.

2) E. Lehrer, Ann. d. Phys. 81. S. 229. 1926; G. Hammar, Proc. Nat. Soc. Amer. 12. S. 594. 1925.

wobei  $\bar{x}$  sich berechnet zu  $\bar{x} = \alpha \cdot x_p + (1 - \alpha) x_d$  ( $\alpha$  = Volumenteile des paramagnetischen Anteils,  $x_p$  Volumensuszeptibilität des paramagnetischen,  $x_d$  Volumensuszeptibilität des diamagnetischen Glases), also lediglich die Temperaturabhängigkeit des arithmetischen Mittels der beiden Momente berücksichtigt, muß es richtig heißen:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned}x^{T_0} &= \alpha x_p^{T_0} + (1 - \alpha) x_d^{T_0} \\x^{T_1} &= \alpha x_p^{T_1} + (1 - \alpha) x_d^{T_1} \quad x_d^{T_0} = x_d^{T_1} \\ \Delta x &= \alpha x_p^{T_0} \left( \frac{T_0}{T_1} - 1 \right)\end{aligned}$$

Denn das Wiedemannsche Mischungsgesetz fordert zur Berechnung der Suszeptibilität einer Mischung die Addition der Volumensuszeptibilitäten.

Setzt man nun den Wert für Kobaltglas<sup>2)</sup>  $x_p = 2,4 \cdot 10^{-6}$  und Bleiglas<sup>3)</sup>  $x_d = -1,2 \cdot 10^{-6}$  in obige Formel ein, so erhält man unter Berücksichtigung von

$$x = (1 - \alpha) x_d + \alpha x_p = 0,0308 \cdot 10^{-6};$$

als Änderung pro 1° C bei 15°

$$2,85 \cdot 10^{-9}.$$

Das ist aber etwa das 17fache der Suszeptibilität von H<sub>2</sub> ( $x = 0,17 \cdot 10^{-9}$ ), infolgedessen dürfte sich die Verwendung von Körpern mit paramagnetischen Zusätzen bei exakten Messungen in Zukunft wenig empfehlen.

3. Wir berechnen aus den von Glaser beobachteten Abweichungen von der Druckproportionalität die Temperaturänderungen des Stäbchens, welche zur Erklärung der Glaserschen Anomalie hinreichend wären. Hierbei bedeutet:

- $P$  Druck in mm Hg,
- $\partial_x$  Abweichung der Suszeptibilität nach Glaser,
- $\partial_T$  zur Erklärung nötige Temperaturdifferenz.

1) So z. B. E. Lehrer a. a. O. S. 232.

2) J. Königsberger, Wied. Ann. 66. S. 698. 1898.

3) W. Voigt u. Kinoshita, Ann. d. Phys. 24. S. 492. 1907.

Tabelle 1

Stoff	P	$\partial_x$	$\partial_T$	
$H_2$	176	4,4	$1,5 \cdot 10^{-2}$	(nach 1. Arbeit Tab. 1)
	108	5,5	1,9	
	82	4,6	1,7	
$N_2$	207	6,2	2,1	(nach 1. Arbeit Tab. 2)
	161	7,2	2,5	
	142	7,0	2,4	
$CO_2$	150	15,2	5,2	(nach 1. Arbeit Tab. 3)
	136	9,3	3,2	
	116	16,4	5,6	
	111	13,7	4,7	
CO	109	10,3	3,5	(nach 2. Arbeit Tab. 3)
	208	7,4	2,5	
	192	10,3	3,5	
	173	7,5	2,5	

Die größte Temperaturänderung, die wir annehmen müssen, ist also rund  $5,6 \cdot 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ . Auf den Einwand, eine solche Temperaturänderung hätte Glaser bemerkt, komme ich später zu sprechen.<sup>1)</sup>

Das Vorzeichen der Temperaturänderung bestimmt sich aus der Gleichung:

$$x_0 \text{ Stäbchen} + x_0 \text{ Gas} = x_1 \text{ Stäbchen} + x_1 \text{ Gas} \quad \begin{array}{l} x_0 = \text{wahre Suszept.} \\ x_1 = \text{angenommene Susz.} \end{array}$$

Wird  $x_1 \text{ Gas}$  zu groß, so heißt das,  $x_1 \text{ Stäbchen}$  ist zu klein angenommen, d. h. aber, die Temperatur des Stäbchens ist zu hoch angesetzt. In unserem Falle bedeutet das, daß mit abnehmendem Druck auch die Temperatur abgenommen hat.

## II. Teil

Es erhebt sich nun die Frage: woher kommen diese regelmäßigen, vom Druck abhängigen Temperaturänderungen? Es ist naheliegend, hier einen Konvektionseffekt zu vermuten, da die molekulare Wärmeleitung infolge ihrer Druckunabhängigkeit ausscheidet.

1) Daß bei  $O_2$  nichts gefunden wurde, ist jetzt einleuchtend, denn gegen  $x = 0,12 \cdot 10^{-9}$  ist selbst die Suszept.-Änderung des Stäbchens für  $1^{\circ}\text{C}$   $\Delta x = 2,85 \cdot 10^{-9}$  noch unerheblich.

Zur Nachprüfung dieser Verhältnisse wurden vom Verf. nach Angaben von Prof. Gerlach mittels des im folgenden beschriebenen Apparates eine Anzahl vorläufiger Messungen durchgeführt, deren Resultat hier mitgeteilt wird.

#### Apparat

In einem etwa  $2\frac{1}{2}$  Liter fassenden Glasgefäß (Fig. 1) war in der Mitte ein Heizkörper *M* aus Messing befestigt. Im Innern von *M* befand sich eine 4-Volt-Glühbirne *B* als Wärmequelle, deren Strom durch einen 4-Volt-Akkumulator geliefert und mittels eines Hartmann und Braunschen Hitzdrahtinstruments auf Konstanz geprüft wurde. Die Glühbirne selbst war mit Aluminiumfolie überzogen, um direkte Bestrahlung des Thermoelementes *The*, mit dem die Temperatur des Heizkörpers gemessen wurde, sicher zu verhindern. Der Abstand Heizkörperwand/Glaswand betrug 46,5 mm, je im Abstand von 15,5 mm von der Gefäß- und Heizkörperwand war ein Thermoelement *The* eingeführt, um die an diesen beiden Stellen herrschenden Temperaturen zu messen. Mittels des Glasrohres *L* konnte der Druck variiert werden. Das ganze Gefäß stand in einem Wasserbad von 25 Liter Inhalt, das sich auf Zimmertemperatur befand und mit einem  $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer beobachtet wurde; da aber die kalte Lötstelle der drei Thermoelemente ebenfalls in diesem Wasserbad steckte, fielen gelegentlich auftretende langsame Temperaturänderungen vollständig heraus. Um ein Aufsteigen der erwärmten Luft im Glasgefäß zu vermeiden, war an dem Heizkörper eine Pappscheibe *P* angebracht. Ihre Wärmeleitung wird die Verhältnisse etwas beeinflußt haben, jedoch immer nur im Sinne einer Verminderung des Temperaturgefälles nach außen hin, also dem erwarteten Effekt entgegenwirkend. Eine direkte Berührung von *P* mit *The* fand übrigens nicht statt. Gemessen wurden die Temperaturänderungen nach dem Kompensationsverfahren, einer Änderung um  $\frac{1}{100}^{\circ}$  entsprach ein Ausschlag von 4 mm am Galvanometer. Auf größere Empfindlichkeit konnte vorerst verzichtet werden.

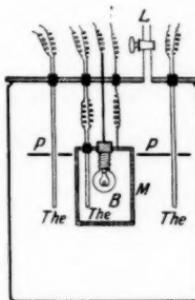


Fig. 1

## Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tab. 2—4 dargestellt, dazu Fig. 2—4.  
Es bedeutet:  $P$  Druck in mm Hg,

$T_H$  Temperatur des Heizkörpers,

$T_1$  „ „ 1. The,

$T_2$  „ „ 2. The,

$T'_1$  „ „ 1. The, reduziert auf konst.  $T$ .

$T'_2$  „ „ 2. The, reduziert auf konst.  $T$ .

Tabelle 2a (Fig. 2a)

Luft  
Heizstrom 0,18 Amp.

$P$	$T_H$	$T_1$	$T_2$	$T'_1$	$T'_2$
55	9,7	2,50	0,90	1,67	0,58
105	8,90	2,32	0,77	1,69	0,56
215	7,85	1,90	0,70	1,56	0,57
290	7,70	1,75	0,70	1,47	0,59
420	7,35	1,49	0,65	1,25	0,59
730	6,45	1,25	0,60	1,25	0,60

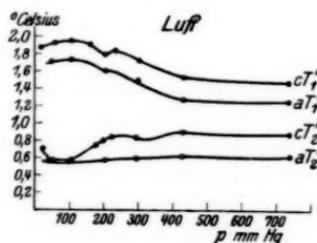


Fig. 2a und c

Tabelle 2b  
Heizstrom 0,18 Amp.

$P$	$T_H$	$T_1$	$T_2$	$T'_1$	$T'_2$
15	9,80	2,45	0,88	1,85	0,66
70	9,35	2,40	0,82	1,85	0,65
150	9,05	2,30	0,77	1,88	0,62
250	8,15	1,93	0,67	1,75	0,64
350	7,65	1,82	0,65	1,56	0,63
485	7,40	1,45	0,63	1,45	0,63
730	6,70	—	0,55	—	0,62

Tabelle 2c (Fig. 2c)  
nach Umbau (s. unten); 0,18 Amp.

	P	$T_H$	$T_1$	$T_2$	$T'_1$	$T'_2$
0,2 Amp.	20	7,35	1,85	0,70	1,85	0,70
	60	6,90	1,80	0,62	1,92	0,56
	110	6,60	1,75	0,60	1,95	0,57
	170	6,37	1,65	0,64	1,93	0,73
	230	6,15	1,55	0,67	1,80	0,81
	290	5,25	1,03	0,60	1,45	0,84
	300	5,95	1,45	0,65	1,72	0,80
	430	5,70	1,20	0,67	1,55	0,85
	200	8,30	2,00	0,87	1,76	0,77
	550	7,70	—	0,89	—	0,85

*Wasserstoff*  
Tabelle 3a (Fig. 3)  
Heizstrom 0,215 Amp.

P	$T_H$	$T_1$	$T_2$	$T'_1$	$T'_2$
730	4,15	1,65	0,68	1,65	0,68
565	4,27	1,70	0,71	1,65	0,68
440	4,33	1,72	0,69	1,65	0,66
310	4,37	1,70	0,67	1,61	0,64
190	4,42	1,67	0,63	1,57	0,60
100	4,45	1,66	0,63	1,56	0,59
60	4,51	1,67	0,63	1,54	0,58
30	4,55	1,70	0,66	1,55	0,60

Tabelle 3b

P	$T_H$	$T_1$	$T_2$	$T'_1$	$T'_2$
70	4,50	1,72	0,72	1,58	0,66
30	4,50	1,74	0,72	1,59	0,66
12	4,95	—	0,80	—	0,67
150	4,45	1,65	0,71	1,52	0,65
100	4,42	1,65	0,69	1,54	0,64
235	4,10	1,56	0,67	1,56	0,67
570	3,95	—	0,69	—	0,72
420	4,30	1,75	0,73	1,66	0,70
730	4,10	1,66	0,73	1,66	0,73

*Kohlensäure*

Tabelle 4 (Fig. 4)

Heizstrom 0,10 Amp.

<i>P</i>	<i>T<sub>H</sub></i>	<i>T<sub>1</sub></i>	<i>T<sub>2</sub></i>	<i>T'<sub>1</sub></i>	<i>T'<sub>2</sub></i>
730	0,54	0,125	0,04	0,125	0,04
480	0,50	—	0,03	—	0,03
440	0,47	0,125	0,025	0,14	0,03
340	0,49	0,115	0,025	0,125	0,13
270	0,49	0,09	0,01	0,10	0,01
170	0,49	0,095	0,015	0,105	0,015
70	0,53	0,10	0,025	0,105	0,025

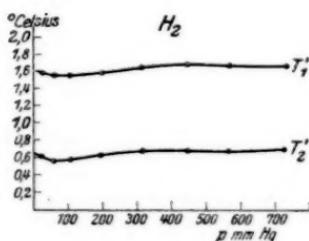


Fig. 3

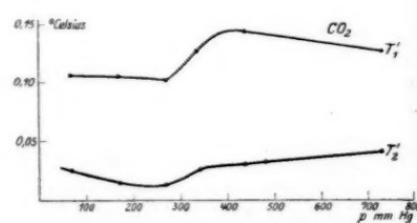


Fig. 4

## Diskussion

Die mitgeteilten Kurven entsprechen in allen Einzelheiten dem, was wir zur Erklärung des Glasereffektes benötigen.

Zunächst betrachten wir die Kurven von  $T'_2$ .

1. Die Kurven geben mit abnehmendem Druck ein Absinken der Temperatur wie benötigt. (Über den anfänglichen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Kurven später!)

2. Die Abweichung von der Geradlinigkeit beginnt für Luft bei 250 mm, für Wasserstoff bei 550 mm, für Kohlensäure etwa bei 350 mm, erreicht ein Maximum und nähert dann wieder sich der Geraden. Ob diese wieder erreicht wird, konnte bei den verwendeten Drucken nicht festgestellt werden, doch lassen auch die Glaserschen Kurven diesen Punkt offen.

3. Der Vergleich der Kurven für Luft vor und nach dem Umbau (die Pappscheibe war noch weiter vom Thermoelement entfernt worden), zeigt eine quantitative Änderung, qualitativ

ist aber alles beim alten geblieben, d. h. Besonderheiten der Apparatur ändern den Effekt im wesentlichen nicht. Der stärker hervortretende Knick dürfte auf die Mischungen von  $O_2$  und  $N_2$  zurückzuführen sein.

Vergleicht man die Kurven von  $T'_1$  und  $T'_2$ , so sieht man, daß die Kurvenform von der Entfernung vom Heizkörper bzw. von der herrschenden Gesamttemperaturdifferenz abhängt, was eine Bestätigung unserer Vermutung, die Konvektion sei für die Erscheinung verantwortlich, darstellt. Daraus ergibt sich weiter, daß die  $T'_2$ -Kurve für  $CO_2$  nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen für Luft und  $H_2$  steht, denn durch geeignete Wahl des Meßpunktes bzw. der Heizstromstärke läßt sich auch für Luft oder  $H_2$  diese Kurvenform finden, die ein Mittelding zwischen den  $T'_1$  und  $T'_2$  Kurven für Luft darstellt.

Ferner zeigt die  $CO_2$ -Kurve deutlich eine Verschiebung des Knicks nach rechts bei höherer Temperatur. Glaser glaubt, eine Abhängigkeit seines Knicks von  $\sqrt{\delta}$  gefunden zu haben, da er aber zur Herstellung höherer Feldstärken die angewendete Stromstärke steigert, so dürfte auch hier ein reiner Temperatureffekt vorliegen.

Es bliebe noch auf zwei Einwände einzugehen; der erste wäre der: verhindert nicht die auf  $1/100^0$  konstante Wasserkühlung das Auftreten von Temperatureffekten? Dies ist nicht der Fall, im Gegenteil, konstante Kühlung gehört zu den Voraussetzungen des Konvektionseffektes, denn das Kühlwasser wirkt ja nicht direkt auf das Stäbchen ein, sondern spielt nur die Rolle des kalten Poles, während die Magnetspule die Wärmequelle darstellt, das Stäbchen also beiden Einflüssen unterliegt. Das zweite Gegenargument wäre die Temperaturmessung Glasers mit dem drehbaren Thermoelement. Es ist aber leicht zu sehen, daß Glaser so den Effekt nicht finden kann, da er ja immer in Richtung des Temperaturgefälles mißt (punktförmige Wärmequelle!), das Thermoelement also immer infolge seiner größeren Wärmeleitfähigkeit einen Integralwert mißt, der von der an der Lötstelle herrschenden Temperatur ganz verschieden sein kann. Zudem steht es selbst wieder unter dem Einfluß der Konvektion, so daß seine Angaben ganz unmaßgebend werden.

Vielelleicht könnte man noch anführen, daß die Ausbildung des Gleichgewichtes nach Druckänderung einige Zeit braucht, was ja auch Glaser beobachtete.

#### Zusammenfassung

Es wird ein Fehler in der Berechnung der Temperaturkerrektion des Glaserschen Meßstäbchens aufgezeigt, im Anschluß daran werden Messungen über Wärmeübergang bei verschiedenen Drucken unternommen, die Ergebnisse bringen, die hinreichend sind, die Glaserschen Anomalien zu erklären.

Die Wärmeübergangsversuche werden noch weiter fortgesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Tübinger Physikalischen Institut durchgeführt, und ich bin Hrn. Professor Gerlach und Hrn. Dr. Schütz für vielfache Unterstützung und reges Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Tübingen, im September 1928, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Oktober 1928)

---

#### *Anmerkung bei der Korrektur (15. November 1928)*

Eine längere briefliche Diskussion mit Hrn. A. Glaser ergab nicht die Möglichkeit eines Einvernehmens. Wir können nur feststellen: wenn — aus irgendeinem Grunde — überhaupt ein Wärmegefälle in der Glaserschen Apparatur vorhanden ist, so ist die Temperatur des Stäbchens vom Druck abhängig; Änderungen dieser Temperatur um einige Hundertstel Grad genügen, um scheinbare Änderungen der Suszeptibilität in der Größe der Glaserschen Anomalie zu bekommen.

---

***Das lichtelektrische Verhalten  
des Quecksilbers beim Übergang vom flüssigen  
in den festen Aggregatzustand***  
***Von Margarete Grützmann***

(Mit 12 Figuren)

**§ 1. Einleitung**

Um Aufschluß über den Mechanismus der lichtelektrischen Auslösung zu erhalten, der im Innern der Materie durch die Lichtwellen ins Spiel gesetzt wird, sind unter anderen auch Versuche bei varierten Temperaturen und geändertem Aggregatzustand angestellt worden. Die theoretischen Anschauungen, nach denen die experimentellen Ergebnisse gedeutet werden, haben sich aber bei einer reichen Entwicklung, bei einer Fülle von Ideen und experimentellen Anregungen zu einem einheitlichen Bilde nicht gestalten können. Die Krisen der Theorie der elektrischen Leitung wirken sich auch in diesem Gebiete aus.

Auf Grund der Lorentzschen Elektronentheorie (1) (1895) hatten Riecke (2), Drude (3) und Lorentz eine Theorie der elektrischen Leitung geschaffen, deren wesentlichste Annahme darin besteht, daß sich in den molekularen Zwischenräumen der Metalle Elektronen mit Geschwindigkeiten bewegen, welche wie die der Moleküle eines Gases von der Temperatur bestimmt werden. Damals nahm das Temperaturproblem des lichtelektrischen Effektes folgende Form an: Waren die ausgelösten Elektronen im Innern Atomelektronen oder derartige freie Elektronen, bei denen sich die äußere Wärmeenergie der auslösenden Lichtenergie überlagern müßte?

Die ältesten lichtelektrischen Temperaturarbeiten, die nach der Erkenntnis der Hauptfehlerquellen in hohem Vakuum unternommen wurden, stehen unter dem gedanklichen Einfluß einer Arbeit von Lenard (4): „Über die lichtelektrische Wirkung“ aus dem Jahre 1902. Die Größe der Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen hatte sich unabhängig von der Intensität der Lichtquelle gezeigt. Lenard nahm daher

an, daß die Energie der ausgestrahlten Elektronen Bewegungen entstammt, die schon vor der Belichtung im Innern der Atome vorhanden sind, und daß das Licht nur eine auslösende Rolle spielt. Die experimentellen Arbeiten von Lienhop (5), Ladenburg (6), Varley und Unwin (7), Millikan und Winchester (8), Dember (9) erweisen die Temperaturabhängigkeit des Effektes und können als Bestätigung der Lenardschen Theorie aufgefaßt werden: Die Temperatur vermag die Bewegungen innerhalb des Atoms nicht zu beeinflussen. Allerdings sind die Ergebnisse in gleicher Weise verträglich mit der 1905 veröffentlichten Einsteinschen Theorie der Lichtquanten (10), wonach die gesamte kinetische Energie der Elektronen aus dem Lichtstrahl stammt. Die quantenhafte Konzentration der Lichtenergie läßt eine größere kinetische Energie des einzelnen Elektrons zu, als bei einer Gleichverteilung des Lichtes zu erwarten wäre, und da der individuelle Auslösungsprozeß durch ein einzelnes Quant bewirkt wird, ist die Unabhängigkeit der Erstenergien von der Intensität der Lichtquelle gedeutet.

J. J. Thomson suchte 1907 (11) durch die Theorie der im Innern des Atoms rotierenden elektrischen Bipole die Quantelung der Lichtenergie durch die Quantelung der Rotationsenergie zu ersetzen, die durch die Einführung ausgezeichneter Elektronenbahnen gewährleistet wird. Entsprechende Möglichkeiten werden auch noch in der ersten Fassung des Bohrschen Atommodells (12) diskutiert.

Mit der Entdeckung und Erforschung der Thermionenströme, bei der die gaskinetische Elektronentheorie einen Höhepunkt durch die Bestätigung der in ihr wurzelnden Richardsonschen Gleichung erlebte, entstand die Frage nach der Verwandtschaft der beiden Elektronenauslösungsprozesse. Die Temperaturunabhängigkeit des lichtelektrischen Effektes und die Temperaturabhängigkeit des Glüheffektes scheinen einen Gegensatz in den Mechanismen der Auslösung darzutun, der seine Ursache darin findet, daß die befreiten Elektronen in beiden Vorgängen verschiedenen Quellen entstammen. 1912 stellt Richardson (13) das Problem: Sind Thermionen Photoelektronen, die durch die Eigenstrahlung des glühenden Körpers ausgelöst werden? und beantwortet es in verneinender Weise — er hält die glühelektrische Gesamtemission für zu groß, als daß ihre ganze Energie nach der Einsteinschen Auffassung

dem Lichte des glühenden Körpers entstammen könnte. Wilson (14) kommt 1913 durch Anwendung der Quantentheorie auf die Glühemission bei der gleichen Fragestellung zum gegenteiligen Ergebnis, und findet die von ihm abgeleitete Formel durch die Experimente ebensogut bestätigt wie die Richardsons-Gleichung. Das Problem wird 1916 von Richardson (15) wieder aufgenommen und 1919 (16) bzw. 1925 (17) von Becker fortgeführt. Es ergibt sich auf theoretischem und experimentellem Wege (17, 18) eine vollkommene Parallelität der beiden Erscheinungen in bezug auf die relative Geschwindigkeitsverteilung und die relative Gesamtemission, wenn die Temperatur der Lichtquelle des Photoeffektes mit der Temperatur des emittierenden Körpers beim Glüheffekt verglichen wird. Dabei muß nach den beobachteten Austrittsgeschwindigkeiten für beide Arten von Elektronen im Innern der Materie die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung bestehen, ohne daß diese für den lichtelektrischen Effekt, der notwendig am schwingungsfähigen gebundenen Elektron angreifen muß, durch die bisherigen Annahmen begründet wird. Diese Unklarheit bliebe bestehen bei einer lichtelektrischen Theorie des Glüheffektes. Eine glühelektrische Theorie des Photoeffektes wird für möglich gehalten: Die Lichtquelle müßte durch Resonanz molekular lokale Temperaturerhöhungen herstellen, die freien Elektronen der Umgebung erhielten dadurch entsprechende gaskinetische Geschwindigkeiten und könnten zum Austritt gelangen. Hierbei unterscheiden sich die energieaufnehmenden Elektronen von den ausgelösten, und es wird ein besonderer, noch unbekannter Zwischenmechanismus notwendig.

Diese Auffassung entspricht einem Gedankengange Lenards, der in der Theorie der Phosphoreszenz (19) zwischen lichtelektrischen und Emissionselektronen unterscheidet. Auch bei der Behandlung der sekundären Kathodenstrahlung (20) nimmt er einen entsprechenden Zwischenmechanismus an, den er mit dem lichtelektrischen für identisch erklärt. Die Messungen von Dember (21) über die Summenwirkung des lichtelektrischen Effektes und der sekundären Kathodenstrahlung bilden ebenfalls eine experimentelle Stütze dieser Gedanken.

Sobald nun aber auch die austretenden Elektronen des lichtelektrischen Effektes den freien Elektronen zugehören — (Millikan 22) kommt 1921 zu der gleichen Annahme —, wird

die Frage nach einem meßbaren Einfluß der äußeren Temperatur wieder lebendig.

Becker hält es allerdings für möglich, daß sich das Temperaturgleichgewicht lediglich zwischen den Zentren der Lichtstrahlung und der Kathodenstrahlung herstellt, und daß dann keine Beeinflussung stattfindet. Sollte aber eine Überlagerung der äußeren Wärmeenergie möglich sein, so ergeben seine Formeln, die sich mit der Richardsonschen Gleichung in Einklang bringen lassen, daß die Einwirkungen am deutlichsten bei Belichtung mit langen Wellenlängen und bei tiefen Temperaturen hervortreten müssen.

Während Burt (23) in der lichtelektrischen Gesamtemission des Natriums keinen Unterschied bei  $+20^\circ$  und  $-190^\circ$  findet, konstatieren die Experimente von Ives (24), Hornbeck (25), Ives und Johnsrud (26) eine Abnahme des lichtelektrischen Effektes der Alkalien bei Abkühlung auf  $-190^\circ$ , die nach Richardson (27) einer Vergrößerung der Austrittsarbeit entspricht, und zwar wächst der Temperatureffekt mit wachsender Wellenlänge. Es ist möglich, daß bei den Ergebnissen eine Strukturänderung von Einfluß ist, deren Wirkung von den bisherigen Theorien nicht vollkommen gefaßt werden kann.

Nielson (28) erwartet im Anschluß an eine theoretische Behandlung der Millikanschen Gedanken eine Einwirkung der hohen Temperaturen und findet bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums keine Änderung der Gesamtemission.

Während die Richardsonsche Gleichung experimentell zu gut gesichert erscheint, als daß sie formal angefochten werden könnte, ist die Ideenwelt, der sie entstammt, ins Wanken geraten.

Nach der gaskinetischen Elektronentheorie müßte die elektrische Leitfähigkeit mit dem Kovolumen der Moleküle abnehmen, da sich die Leitung in den Molekularzwischenräumen vollzieht: Der Supraleitungseffekt bleibt unverständlich.<sup>1)</sup> Unter den weiteren Schwierigkeiten berührt die folgende das behandelte Gebiet (29): Die experimentelle Bestimmung von  $N$ , der Zahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit, führt zu sehr großen Werten. Gleichwohl ist nach den Experimenten

---

1) Riecke selbst hielt ihn noch für eine Bestätigung seiner Theorie. Lehrb. d. Phys. II. S. 727. 1912.

der Anteil dieser zahlreichen freien Elektronen an der spezifischen Wärme der Metalle sehr gering.

Aus den neu entstandenen Theorien der elektrischen Leitung seien einige Gedanken kurz angeführt.

Nach Stark (30) werden im festen Körper die Valenzelektronen durch das Übereinandergreifen der Kraftlinien der verschiedenen Moleküle in gewissen ausgezeichneten Bahnen frei verschiebbar, so daß sich also ein Elektronengitter durch das Atomgitter bewegen kann. Freie Elektronen im alten Sinne existieren nur im flüssigen Aggregatzustand.

Die Wiensche Theorie (31) leugnet die Existenz der freien Elektronen, weil im festen Metall die Wirkungssphären der Atome übereinandergreifen. Infolgedessen verhalten sich die Elektronen auch nicht wie die Moleküle eines Gases, und die Energie ihrer Bewegungen ist unabhängig von der Temperatur. Borelius (32) bricht unter einer etwas abweichenden Begründung mit der Annahme einer Gleichverteilung der Wärmekugel auf Atome und Elektronen. Er nimmt an, daß die Kraftfelder der Atome weiter reichen, als die gaskinetische Elektronentheorie voraussetzt, und daß sie in einer gewissen Entfernung eine abstoßende Wirkung auf die freien Elektronen ausüben. Diese nehmen dort, wo die Atomabstände am größten sind, ihre Gleichgewichtslagen ein. Sind die Temperaturschwingungen der Atome geordnet wie im festen Körper, so bewegen sich die atomaren Kraftfelder symmetrisch zu den Elektronen und üben keine periodischen Wirkungen auf sie aus. Nur die ungeordnete Bewegung erteilt kinetische Energie. Die Anzahl der freien Elektronen wird gleich der Zahl der Atome gesetzt.

Nach Veröffentlichungen von Sommerfeld (33) hat die gaskinetische Elektronentheorie durch eine Zusatzhypothese neues Leben erlangt: Das Elektronengas wird als ein entartetes Gas behandelt. Der Begriff stammt von Fermi (34) und ist von Pauli (35) auf das Elektronengas übertragen worden. Nimmt man eine Quantelung der Bewegungen der Gasmoleküle an, so äußert sich diese bei niedrigen Temperaturen in gewissen Entartungerscheinungen. Die Fermische Verteilungsfunktion deckt sich mit der Maxwellschen nur bei dem nicht entarteten Gase. Die mittlere Geschwindigkeit im entarteten Gase wird in erster Näherung unabhängig von der

Temperatur, aber wesentlich bestimmt durch die Dichte. In das Entartungskriterium geht die Masse des Moleküls ein. Wegen der geringen Masse der Elektronen findet die Entartung des Elektronengases schon bei gewöhnlichen Temperaturen statt und kann sogar noch beim Glüheffekt angenommen werden. Das entartete Gas steht unter dem Nullpunktsdruck, der z. B. in Ag auf  $2 \cdot 10^5$  Atm. berechnet wird, also außerordentlich hoch ist, und von der Wärmeenergie nicht beeinflußt wird. Die elektrische Bildkraft ist genügend stark, um diesen Druck auszuhalten. Als Folge der Sommerfeldschen Annahme ergibt sich, wie in den vorher erwähnten Theorien, die Ungültigkeit des Äquipartitionsgesetzes.

Eine Anwendung der Vorstellungen auf den Hallwachseffekt liegt nicht vor, nur der Richardsoneffekt ist behandelt. Die Gedanken scheinen das Temperaturproblem des lichtelektrischen Effektes zu berühren, aber die Diskussion muß der mathematischen Behandlung überlassen bleiben.

Die Mehrzahl der zitierten experimentellen Arbeiten sucht die Einwirkung der zugeführten Wärme auf den lichtelektrischen Effekt durch Beobachtung großer Temperaturintervalle zu ermitteln. Eine einzige, die gleichfalls erwähnte Untersuchung von Dember (9) studiert die Änderung des Aggregatzustandes, und zwar bei Kalium und Natrium. In neuerer Zeit (1923 und 1926) sind glühelektrische Versuche am Schmelzpunkt angestellt worden. Da sich, wie oben behandelt, eine enge Verwandtschaft der beiden Effekte ergeben hat, weisen diese von Goetz unternommenen Experimente auch auf die allgemeine Bedeutung der Schmelzpunktsuntersuchungen des lichtelektrischen Effektes hin. Auf Anregung von Hrn. Professor Dember ist die vorliegende Arbeit unternommen worden, die den lichtelektrischen Effekt des Quecksilbers beim Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand untersucht.

### **§ 2. Aufgabe und Versuchsanordnung**

Die experimentelle Aufgabe bestand in einer bei gutem Vakuum geführten Untersuchung der lichtelektrischen Gesamtmission des Quecksilbers bei tiefen Temperaturen, wobei ein stetiger Temperaturlauf durch den Schmelzpunkt stattfinden mußte. Sie enthielt notwendig die Forderung, den reinen lichtelektrischen Effekt von Nebeneffekten zu trennen.

Die Hochvakuumanordnung (Fig. 1) zeigte die übliche Form. Eine Volmersche Vorpumpe und eine Diffusionspumpe liefen dauernd während der Versuche. Sie standen über einen Quecksilberverschluß, der das Hauptvakuum absperrten konnte, über das Hauptkühlrohr I und einen Kühlfortsatz II in Verbindung mit der Zelle. Ein Mac Leodsches Manometer (1 mm Überdruck =  $22 \cdot 10^{-6}$  mm Hg) zweigte seitlich vor dem Kühlrohr I ab und befand sich in annähernd

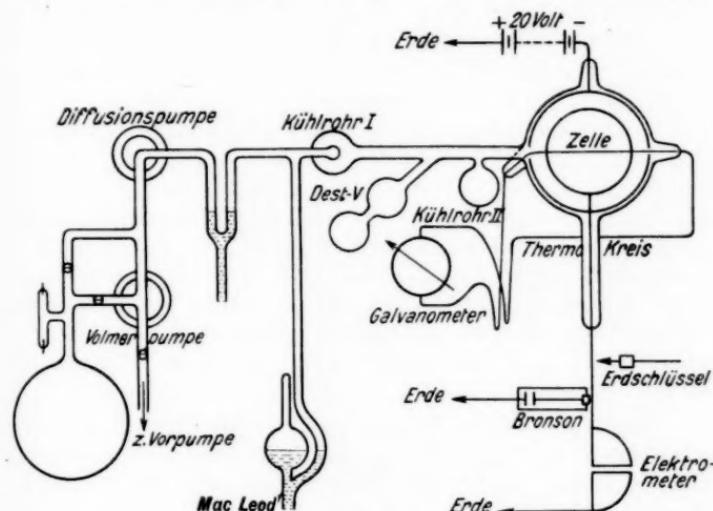


Fig. 1

gleicher Entfernung von diesem wie die Zelle. Das zweite Kühlrohr dient neben der Zelle sollte verhindern, daß die gekühlte Zelle als Pumpe wirkte. Die Quecksilberoberfläche stellt nämlich sowohl bei Beginn der Abkühlung als auch bei der langsamten Wiedererwärmung die kälteste Stelle der Zelle dar und könnte sonst durch Absorption von Gasen bzw. durch Niederschlag von neugebildeten Quecksilberdämpfen verändert werden. Da der Zellenzweig doppelt gekühlt wurde und das Manometer nur einfach, ist es berechtigt, den angezeigten Druck als obere Grenze im ganzen Bereich zu betrachten. Die weitere Bedeutung des Kühlrohres II erwiesen erst die Vorversuche.

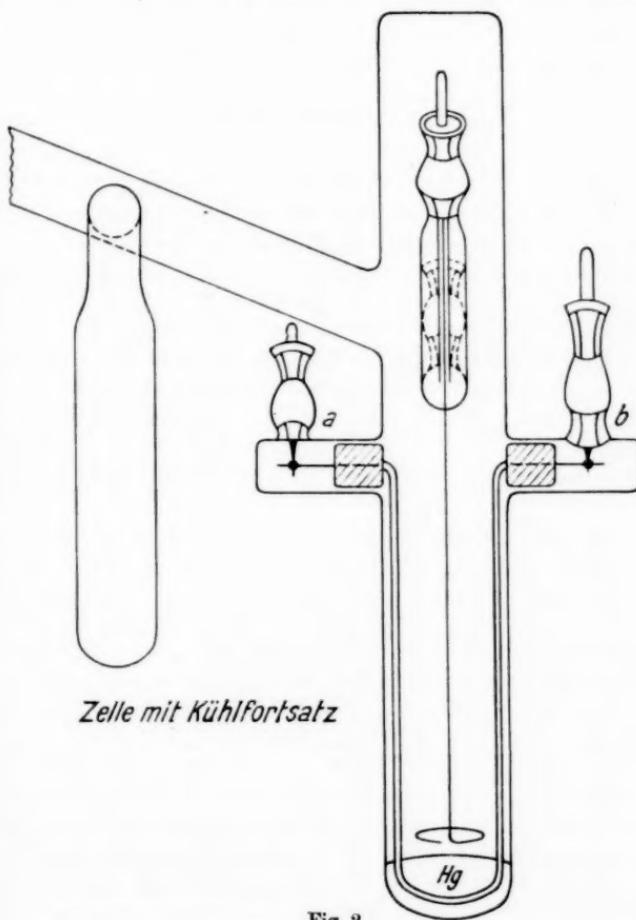
Zwischen Hauptkühlrohr und Zelle mündete ein Destillationsansatz aus zwei Vorlagen: erst nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum gelangte das Quecksilber zur Untersuchung.

Zu den ersten orientierenden Vorversuchen diente eine Glaszelle, auf die ein Quarzfenster mit weißem Siegellack aufgeklebt war und bei der das Netz durch eingekitteten Bernstein hindurchführte. Nach Eintauchen der Zelle in die flüssige Luft, während der Wiedererwärmung, wuchs der Ausschlag des Elektrometers auffällig an. Daraufhin wurde die äußerste Sorgfalt auf Herstellung eines sauberen Vakuums und einer völlig kittfreien Zelle verwendet.

Die Firma Heraeus fertigte eine solche Zelle aus reinem Quarz an. Alle Durchführungen bestanden im Nickelstahl-doppelschliffen mit Quecksilberdichtung in der Art, wie sie an den Heraeusschen Ultraviolettlampen angebracht sind, aber hier war selbst die äußere Dichtung durch Kitt vermieden. Vermittelst einer Platinelektrode konnte das Quecksilber, an dem beobachtet werden sollte, an Spannung gelegt werden, während das Netz, ein eiserner Ring, mit einem Quadrantenpaare eines Hallwachssehen Elektrometers in Verbindung stand.

Ein enges Quarzrohr, das innen in das lange Ansatzrohr eingeblasen war, hielt die eiserne Zuführung des Netzes, so daß ein weiter Weg das Überkriechen von Ladungen erschwerte, das sich bei Quarz ohnedies durch Ausbacken der Zelle vermeiden läßt. Die weiteren Schlitte *a* und *b* dienten der Zuführung eines Konstantan-Eisenthermoelementes, das, in eine U-förmige Quarzröhre gelagert, die Temperatur dicht unter der Quecksilberoberfläche zu messen gestattete. Ein Eisenzyylinder, der den ganzen unteren Teil der Zelle auskleidete, und der am gleichen Potential mit dem Quecksilber lag — sofern nichts anderes erwähnt ist, betrug dieses — 20 Volt —, verhinderte das Aufladen der Wände. Ein Platinnetz überdeckte einen Beobachtungsschlitz im Eisenzyylinder. Der seitliche Kühlansatz neben der Zelle war gleichfalls aus Quarz. Der Quarzteil der Vakuumanordnung war mit einem von Schott und Gen. verfertigten Quarz-Biegeglasübergang an den Glasteil angeblasen. Eine äußere Bekleidung aus Messingblech, gleichfalls auf das Potential des Quecksilbers aufgeladen, ge-

währte der Zelle elektrostatischen Schutz. Das Licht einer Heraeuschen Quarzlampe wurde nach Durchgang durch eine Blende von einer Quarzlinse gesammelt und von einem



Stahlspiegel so in die Zelle hineinreflektiert, daß der Brennpunkt auf die Quecksilberoberfläche zu liegen kam, und daß die Streifung der Wände vermieden wurde. Die Elektrometerleitung war elektrostatisch geschützt und gegen das Eindringen

feuchter Dämpfe während der Kühlungen besonders gesichert. Das Elektrometer hatte eine Kapazität von 62,2 cm und besaß im Skalenabstand von 3,7 m eine Empfindlichkeit von 197 Skt./Volt. Es zeigte die Spannung an den Enden eines Bronsonwiderstandes von  $8 \cdot 10^{11}$  Ohm an, so daß ein Skalenteil ungefähr einer Stromstärke von  $4 \cdot 10^{-13}$  Amp. entsprach.

### § 3. Die Vorversuche

Vor der 1. Messung liefen die Pumpen mehrere Wochen lang, und die Zelle buk täglich einige Stunden in einem elektrischen Ofen, aus dem nur die Nickelstahlschliffe herausragten. Durch das Erhitzen im Vakuum reduzierte sich der innere Eisenzylinder, der während der Vorbehandlung leicht verrostet war. Nach anfänglicher starker Gasabgabe ließ sich schließlich während des Erhitzens ein Vakuum von  $7 \cdot 10^{-5}$  mm Hg erreichen, nach Abstellen der Zellheizung zeigte das Manometer bald ein Vakuum von 50 mm Hängephänomen an, wobei die Kührlöhre noch nicht in flüssiger Luft standen. Bei den tiefen Temperaturen, bei denen die Untersuchungen stattfinden sollten, war eine Gasabgabe des Eisenzylinders nicht mehr zu erwarten.

Die erste Destillation des Quecksilbers fand am Tage vor der ersten Messung statt, die Destillation in die Zelle am gleichen Tage, während das Hauptkühlrohr (I) in flüssige Luft tauchte. 8 Stunden vor Beginn der Messung stand auch ein Dewargefäß mit flüssiger Luft am Kühlfortsatz II. Das Manometer zeigte einen Druck von  $10 \cdot 10^{-6}$  mm Hg an, am Tage der Destillation selbst hatte sich Hängephänomen bis dahin nicht erreichen lassen. In dem Ergebnis der Messung (Fig. 3) ist der lichtelektrische Effekt als Funktion der Zeit aufgetragen. Die zweite, untere Kurve stellt die gleichzeitig gegen Zimmertemperatur gemessene Thermospannung dar, die, nach unten aufgetragen, die tiefen Temperaturen veranschaulichen soll. In dieser Kurve ist der Schmelzpunkt des Quecksilbers als Stelle konstanter Temperatur deutlich erkennbar. Die lichtelektrische Kurve zeigt nach Ansetzen der flüssigen Luft eine Erhöhung des Effekts bis zum  $2\frac{1}{2}$ fachen, nach Abnahme der flüssigen Luft ein erneutes Anwachsen bis zum  $7\frac{1}{2}$ fachen des Wertes bei Zimmertemperatur, erreicht ein Maximum mit dem Beginn des Schmelzens, fällt dann bis zu einem Minimum

ab (das einem positiven Ausschlage entspricht), und nähert sich hierauf wieder dem Ausgangswert. 20 bzw. 42 Stunden nach der 1. Messung fanden Untersuchungen am gleichen

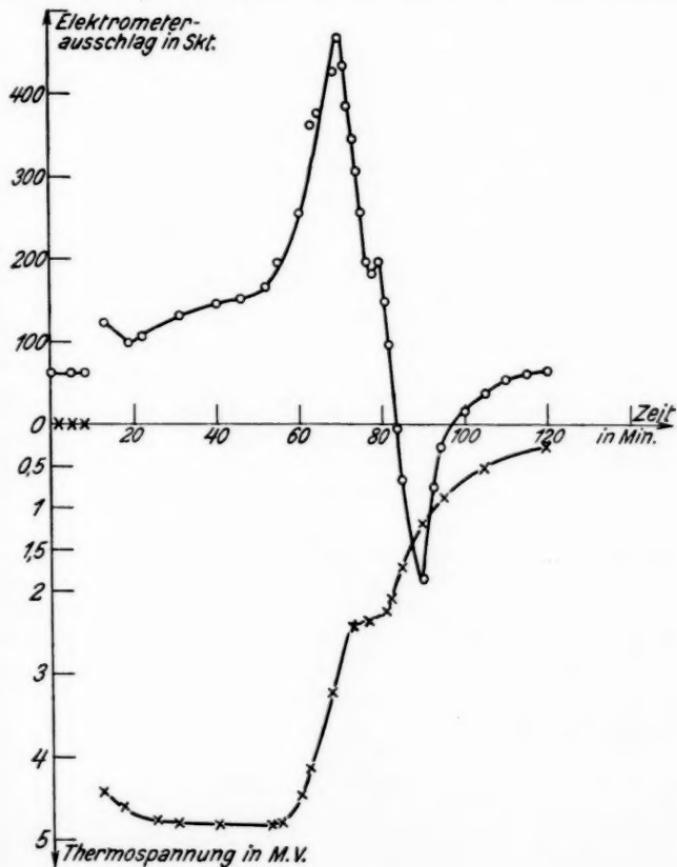


Fig. 3

Quecksilber statt. Um die plötzliche Entfernung der flüssigen Luft zu vermeiden, blieb der Becher an der Anordnung stehen, die Erwärmung erfolgte demnach langsamer. Das Manometer zeigte bei Beginn der Beobachtungen 12 mm Hängephänomen

bzw. 22 mm Hängephänomen, der Druck war also niedriger als  $10^{-6}$  mm Hg. Beide Kühlrohre haben seit der 1. Messung dauernd in flüssiger Luft gestanden. Die erhaltenen Kurven waren einander sehr ähnlich und wurden auch noch durch

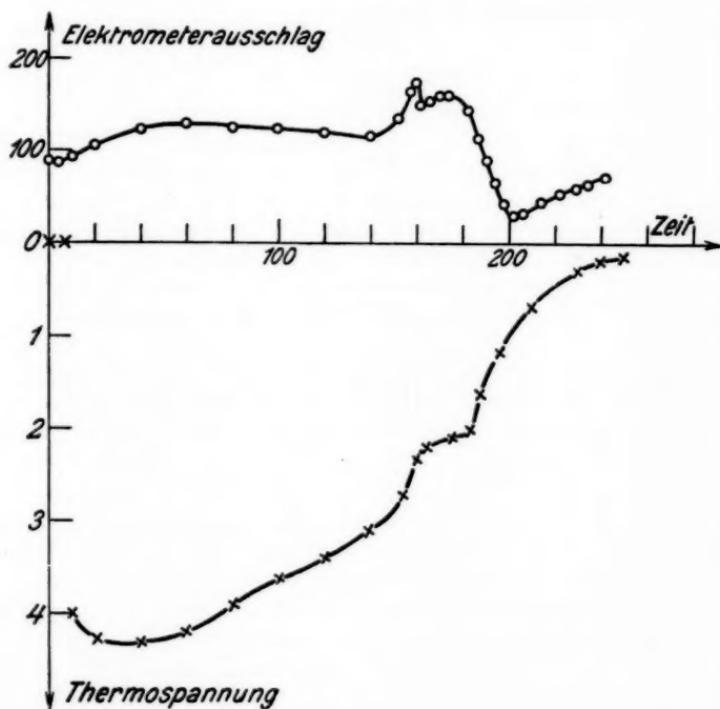


Fig. 4

eine um 4 Tage später liegende Beobachtung gestützt. Fig. 4 veranschaulicht die mittlere der drei Messungen.

Die Kurve zeigt ebenso wie die vorige über dem Schmelzpunkt ein Maximum und danach ein Minimum, das den Anfangswert unterschreitet, nur ist die prozentuale Änderung durchgängig geringer. In der flüssigen Luft wächst der Effekt nur um 50 Proz. (früher 150 Proz.), im Maximum um 100 Proz. (früher etwa 700 Proz.).

Für unser Problem interessieren die Erscheinungen um den Schmelzpunkt.

Auffallend ist in beiden Fällen, daß die Ausschläge erneut anwachsen, wenn die flüssige Luft entfernt bzw. verdampft ist und der Temperaturanstieg steiler wird. Die Temperaturen hingegen, bei denen die Zunahme einsetzt, unterscheiden sich beträchtlich. Eine primäre Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch die Temperatur liegt offenbar nicht vor. Ob das geringere Anwachsen der Ausschläge in Fig. 4 mit dem Altern der Oberfläche, dem besseren Vakuum oder der langsameren Erwärmung zusammenhängt, muß vorerst unentschieden bleiben.

In den Arbeiten von Ives (24), Hornbeck (25) und Burt (23) sind bei der Abkühlung von Alkalien auf  $-190^{\circ}\text{C}$  ähnliche Erscheinungen beobachtet worden. Vgl. a. a. O., S. 563 bei Ives: "The second disappointment was experienced when the experiment was tried of pouring liquid air into the inner tube to cool the potassium. Instead of the expected decrease of the photoelectric current, a very great increase was found, the increase amounting to three or fourfold."

Vgl. Hornbeck a. a. O., S. 636: "The sudden chilling of the metal affected the photo-electric currents and, in general, gave abnormally high values".

Hornbeck schreibt mit Ives diese hohen Werte neu niedergeschlagenen Kaliumdämpfen zu, die lichtelektrisch besonders empfindlich sein sollen. Die Kurven von Burt werden durch beabsichtigte Verunreinigungen erhalten, und zwar durch das Entfernen der flüssigen Luft von den Kühlrohren. Sie zeigen sowohl das starke Anwachsen des Effektes als auch ein Unterschreiten des Ausgangswertes in der gleichen zeitlichen Temperaturfolge wie unsere Kurven.

In allen drei Arbeiten wird der Effekt lediglich lichtelektrisch gedeutet. Zweifellos können derartige Erscheinungen durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden und auch durch solche, die sich lichtelektrisch auswirken. Aber der vorliegende Fall war nicht aus einem solchen Grunde eingetreten. Bei der Aufnahme von zwei Versuchsreihen am gleichen Abend war zur Wiederherstellung der Anfangsbedingungen die Erwärmung der Zelle beschleunigt worden. Nach Beendigung der Belichtung zeigte das Elektrometer einen positiven Ausschlag an, von mindestens 250 Skt. Ein

Fehler in der Anordnung außerhalb der Zelle hätte sich nach vorübergehender Belichtung wieder in gleicher Weise bemerkbar machen müssen. Da dies nicht

der Fall war, wurde am nächsten Tage ein Abkühlungsversuch ohne Belichtung unternommen und zwar wieder unter gleichzeitiger Ablesung der Elektrometereinstellung und der Thermospannung. Die flüssige Luft wurde nach kurzer Be- rührung entfernt, damit die Erwärmung beschleunigt eintrat. Das Ergebnis der Messung zeigt Fig. 5. Die qualitative Übereinstimmung der Kurven 4 und 5 ist evident.

Quantitativ ist die Erscheinung nach früherem stark durch die Erwärmungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Während der Abkühlung zeigt sich keinerlei Ausschlag.

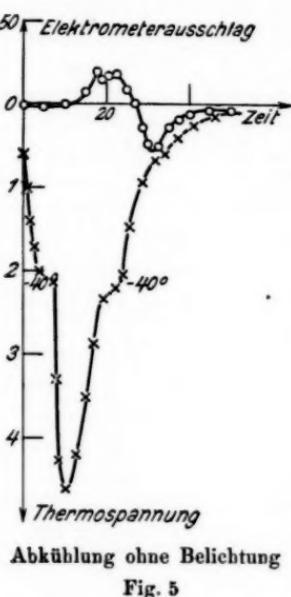


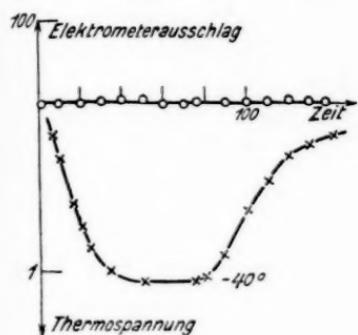
Fig. 5

#### § 4. Hauptversuche

Nach den bisherigen Ergebnissen kann eine Untersuchung des lichtelektrischen Effektes am Schmelzpunkt nur dann Erfolg haben, wenn es gelingt, die Temperatur von  $-40^{\circ}$  langsam zu durchschreiten. Besonders günstig scheint die Beobachtung des Abkühlungsvorganges zu sein, und dieser muß gleichfalls langsam verlaufen können. Die Kühlung erfolgte nunmehr nach einem von Ives und Johnsrud (26) u. a. angewandten Verfahren durch kalte Dämpfe. In eine Flasche mit flüssiger Luft wird eine Heizspirale eingeführt, und die Heizstromstärke reguliert die Geschwindigkeit des Verdampfens. Die Dämpfe traten durch ein wärmeisoliertes Glasrohr von unten in einen gut geschützten Becher ein, der die Zelle umgab und oben abgedichtet war. Sie umspülten die Zelle und traten durch eine seitliche Öffnung wieder aus. Eine Kontrolle der Kühlmethode gibt die Kurve Fig. 6, die wie die vorige ohne

Belichtung aufgenommen ist. Die kleinen Schwankungen, die sie noch zeigt, haben sich als abhängig von Schwankungen der Zimmertemperatur erwiesen, so daß von einem völligen Verschwinden des Nebeneffektes gesprochen werden kann.

Fig. 7 zeigt eine Messung des lichtelektrischen Effektes beim Durchgang durch den Schmelzpunkt unter Kühlung



Ohne Belichtung mit Dampfkühlung

Fig. 6

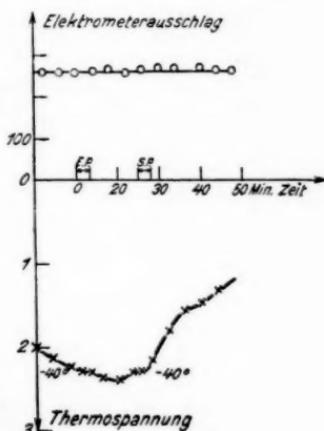


Fig. 7

durch kalte Dämpfe. Der Verlauf der Gesamtemission wird durch eine Gerade dargestellt.

Obgleich die Gerade sich später noch besser hat erhalten lassen, wird doch auf diese Messung besonderer Wert gelegt, weil sie an frischem Quecksilber vorgenommen ist, das am gleichen Tage in die Zelle destilliert worden war. Nach Füllung der ersten Destillationsvorlage in Luft waren die Pumpen mindestens 73 Stunden gelaufen, und die Zelle war 40 Stunden lang ausgebacken. Eine kleine Flamme hatte die Quecksilberdämpfe entfernt, die sich während der Destillation an den Wänden der Zelle niedergeschlagen hatten. Das Manometer zeigte vor der Messung 8 mm Hängephänomen.

Die Ablesungen am Elektrometer und an dem Galvanometer, das die Thermospannung anzeigen, fanden aller Minuten statt. Die Beobachtung der Stromstärke und der Spannung im Lampenkreis kontrollierte die Konstanz der Lichtquelle. Die

Schwankungen der Intensität betragen weniger als 1 Proz. Es folgt die Tabelle der Ablesungen.

Tabelle 1

I Std.	II Skt.	III $10^{-3}$ Volt	IV Volt	V Amp.	I Std.	II Skt.	III $10^{-3}$ Volt	IV Volt	V Amp.
$10^{14}$	266	2,21	27,4	4,45	$10^{27}$	—	—		
$10^{15}$	266	2,23			$10^{28}$	—	—		
$10^{16}$	264	2,26			$10^{29}$	269	2,40		
$10^{17}$	259	2,28	27,6	4,45	$10^{30}$	—	—		
$10^{18}$	260	2,30			$10^{31}$	258	2,34		
$10^{19}$	259	2,30			$10^{32}$	260	2,30		
$10^{20}$	259	2,30			$10^{33}$	262	2,30		
$10^{21}$	261	2,32			$10^{34}$	263	2,30		
$10^{22}$	259,5	2,34			$10^{35}$	267	2,26		
$10^{23}$	262	2,35			$10^{36}$	268	2,20		
$10^{24}$	264,3	2,36			$10^{37}$	268	2,15		
$10^{25}$	269	2,38				:	:		
$10^{26}$	264	2,39			$10^{38}$	270,5	1,66	27,6	4,45

Die angeklammerten Zeilen bedeuten Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt.

#### Bedeutung der einzelnen Kolonnen:

- I. Zeitpunkt der Beobachtung.
- II. Elektrometerausschlag in Skt.
- III. Thermospannung in Millivolt.
- IV. Spannung im Lampenkreis in Volt.
- V. Stromstärke im Lampenkreis in Ampere.

Die folgenden Messungen (Fig. 8 und Fig. 9) geben eine bessere Gerade, sind aber an einer älteren Oberfläche aufgenommen. Beide Kurven stellen den durch die Vorversuche geforderten langsamem Abkühlungsvorgang dar.

Beobachtet wurde 9 bzw. 17 Tage nach der Messung (Fig. 7) am gleichen Quecksilber, dieses hat aber am 6. Tage durch Ausköchen in der Zelle und teilweise Rückdestillation in den Kühlfortsatz II eine neue Oberfläche erhalten. Die Erhitzung im Quecksilber entgaste gleichzeitig das Thermoelement, so daß ein Rückgang der Thermokraft auf die Hälfte stattfand. In den Thermospannungskurven ist deshalb der doppelte Maßstab gewählt.

Vom 6. Tage an bis zum Ende der Messungen stand das Hauptkühlrohr dauernd in flüssiger Luft, auch sind die Pumpen noch tagelang gelaufen. Die Vorkühlung des Kühlfortsatzes II

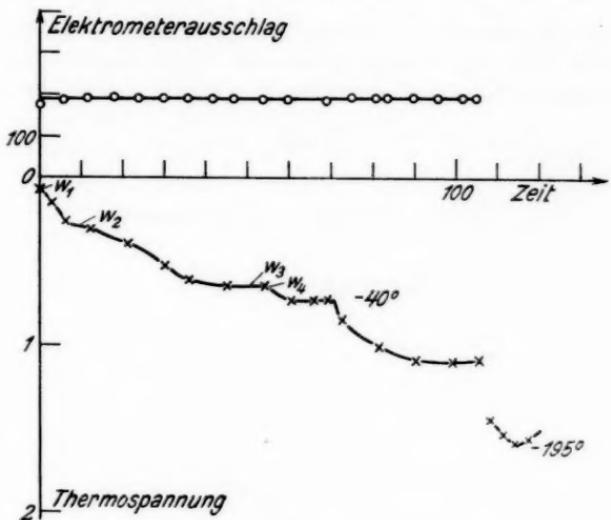


Fig. 8a

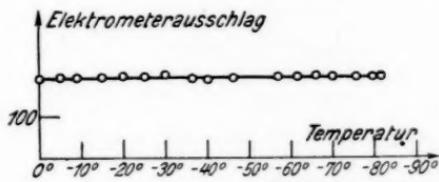


Fig. 8b

Tabelle 2

I Std.	II Skt.	III $10^{-3}$ Volt	IV Volt	V Amp.
7°	157	0,75	32	4,15
:	:	:	:	:
8°	160	2,17		
8 <sup>12</sup>	162	2,23		
8 <sup>15</sup>	162	2,34		
8 <sup>18</sup>	159	2,43		
8 <sup>21</sup>	158	2,50		
8 <sup>24</sup>	157	2,50		
8 <sup>27</sup>	156	2,50		
8 <sup>30</sup>	159	2,48		
8 <sup>33</sup>	157	2,48		
8 <sup>36</sup>	158	2,48	32	4,15

hat jeweilig 24 Stunden vor der Messung begonnen. Die Knicke in den Thermospannungskurven sind durch Regulierung der Stromstärke in der Heizspirale hervorgerufen, die die Ver-

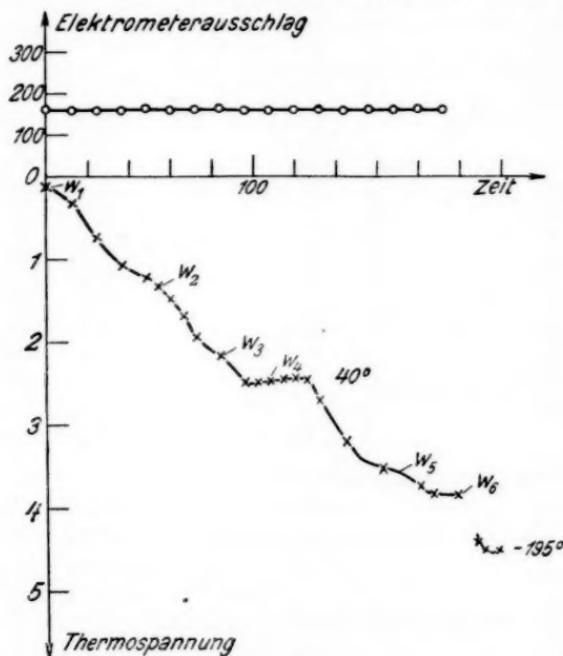


Fig. 9 a

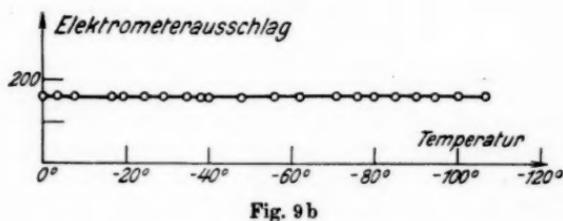


Fig. 9 b

dämpfung der flüssigen Luft regelte. Aus den gemessenen Kurven ist die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes von der Temperatur ermittelt und in Fig. 8a bzw. Fig. 9a dargestellt. Tab. 2 gibt die Ablesungen zu Fig. 9.

Bei den Messungen (Fig. 9) ist in den Lichtweg ein Zeissches Filter eingefügt, dessen Absorptionsgebiet sich zwischen  $400 \mu\mu$  und  $290 \mu\mu$  ergab. Da die rote Grenze des Quecksilbers nach Kazda bei  $273,5 \mu\mu$  liegt, ist eine Änderung in der wirksamen Belichtung dadurch nicht hervorgerufen worden.

Die Gesamtemission des Quecksilbers hat sich beim Übergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustande als konstant erwiesen.

### **§ 5. Diskussion der Hauptversuche**

Das erhaltene Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen von Dember (9), die bei Kalium und Natrium die lichtelektrische Gesamtemission beim Durchgang durch den Schmelzpunkt als konstant erweisen. Es ist verträglich mit den Goetzschen (37) Messungen von 1923 an Kupfer, Eisen und Mangan, bei denen die glühelektrische Emission den Schmelzpunkt stetig durchläuft.

Bei dem Versuche aber, am Schmelzpunkt das lichtelektrische Verhalten des Quecksilbers in Beziehung zu setzen zu seinen sonstigen elektrischen Eigenschaften, einem Versuch, der um so mehr berechtigt erscheint, als diese sämtlich auf die freien Elektronen im Innern zurückgeführt werden, die auch eine wesentliche Rolle beim lichtelektrischen Effekt spielen sollen, stößt man auf eine befremdende Tatsache: Nach einer Arbeit von Gehlhoff und Neumaier (36) aus dem Jahre 1919 erleiden bei Quecksilber Wärmeleitvermögen, elektrisches Leitvermögen, Thermokraft gegen Kupfer und Wiedemann-Franzsche Zahl im Schmelzpunkt einen Sprung, der sich dahin deuten läßt, daß die Elektronenkonzentration beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand sprunghaft abnimmt.

Goetz, der den gleichen Schwierigkeiten begegnet, nimmt seine glühelektrischen Ergebnisse als Kriterium für die verschiedenen Theorien der elektrischen Leitung und versucht, durch den Vergleich sämtlicher elektrischer Eigenschaften den Sachverhalt zu klären. Eine Analogie zu seinen Gedankengängen ist aber nicht durchführbar. Ihnen liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Thermokraft den Schmelzpunkt stetig durchläuft. Diese Annahme, die Messungen von Czernak und Schmidt (40) entspricht, wird aber nicht nur durch die

Gehlhoffsche Arbeit in Frage gestellt, sondern auch durch Messungen von Königsberger und Weiss (41) und K. Siebel (42).

Es erscheint noch nicht an der Zeit, die vorliegenden Versuche theoretisch zu deuten. Der Möglichkeiten sind zu viele, und das vorliegende Beobachtungsmaterial ist noch zu gering. Es fehlen die monochromatischen Untersuchungen und entsprechende Messungen an einer größeren Anzahl von Metallen.

Außerdem haben neuere glühelektrische Untersuchungen von Goetz (39) an Elektrolytkupfer, Feingold und Feinsilber einen Sprung am Schmelzpunkt ergeben.

#### **§ 6. Weitere Untersuchung des Störungseffektes**

Zur Prüfung des nicht lichtelektrischen Nebeneffektes sind noch folgende Versuche unternommen worden.

1. Das seit Wochen stehende Quecksilber (Abpumpen der beschlagenen Wände durch das andauernd in flüssige Luft tauchende Hauptkühlrohr) zeigt keinen Effekt bei Abkühlung ohne Belichtung.

2. Während der Erhitzung der Zelle stellt sich ein Ausschlag von beträchtlicher Größe ein, ist aber infolge von Schwankungen schwer zu fassen.

3. Am Tage nach der Erhitzung tritt mit Ansetzen der flüssigen Luft und nach Abnahme derselben ein Effekt auf (s. Fig. 10).

Die Form der Kurve läßt sich mit den früher gefundenen Kurven vergleichen, das Hauptmaximum liegt aber nicht über dem von der Thermospannungskurve angezeigten Schmelzgebiet. Dort tritt ein kleines Zwischenmaximum auf.

Handelt es sich um einen Temperatureffekt, so ist jedenfalls nicht die Temperatur der Quecksilberoberfläche maßgebend, an der das Thermoelement liegt. Die Verschiebung des Maximums läßt sich dahin deuten, daß es auf die Temperatur sonstiger Quecksilberoberflächen ankommt, die sich während der Destillation an den Wänden gebildet haben. Da der Spiegel der flüssigen Luft im Becher an der Zelle allmählich sinkt, erwärmen sich die Wände schneller als die Hauptmasse des Quecksilbers. Das kleine Zwischenmaximum über dem Schmelzpunkt läßt die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Effekt und Schmelzvorgang bestehen.

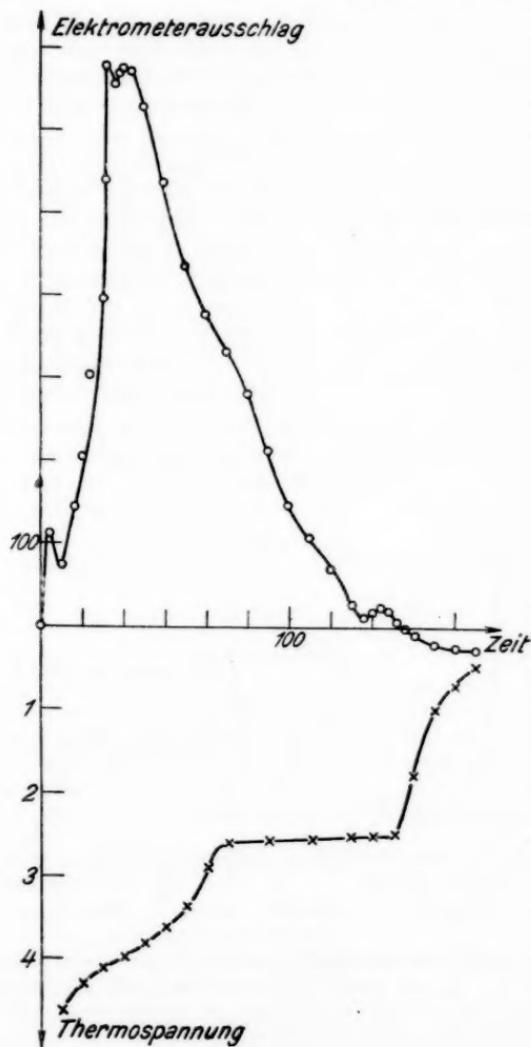


Fig. 10

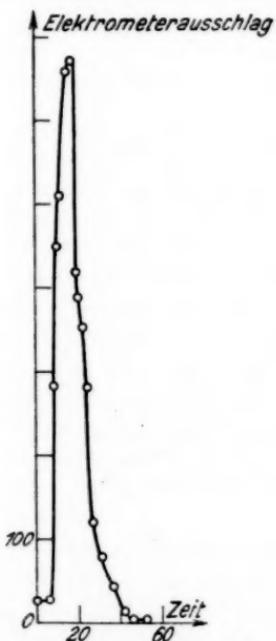
4. Bei entgegengesetzt gerichtetem Felde (+ 90 Volt statt - 20 Volt am Quecksilber) verlief der Effekt im gleichen Sinne (siehe Fig. 11).

5. Auch beim Abkühlungsvorgange konnte der Effekt im gleichen Sinne erhalten werden (Messung nicht angegeben).

6. Ein Versuch, die Burtschen Kurven durch künstliche Verunreinigung (Abnahme der flüssigen Luft von den Kühlfortsätzen unter Absperrung der Pumpen) ohne Belichtung in entsprechender Größenordnung zu erhalten, ist nicht geglückt,

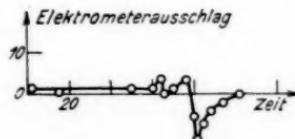
wohl aber ist durch Erhitzen und Abkühlen des Kühlfortsatzes II ein Effekt ohne Belichtung aufgetreten und vor allem auch der positive Ausschlag (siehe Fig. 12).

Zusammenfassend wird wie bei Ives das Auftreten von Dämpfen als Ursache der Erscheinung angesehen, aber es handelt sich um einen Effekt, der unabhängig von der Belichtung eintritt. Für die Bewegung der geladenen Dämpfe



Dunkelleffekt bei + 90 Volt  
Gegenspannung

Fig. 11



Effekt durch Erhitzen und Abkühlen  
des Kühlfortsatzes

Fig. 12

ist nicht das Feld ausschlaggebend (4), sondern der Strömungsvorgang, der durch lokale Druckerniedrigung infolge der Abkühlung entsteht. Bei der langsamen Kühlung durch Dämpfe sind die Druckdifferenzen nicht groß genug. Die Richtung der Dampfströmung ist gleichgültig (5).

Die Entstehungsursache der Ladung der Dämpfe konnte nicht näher geprüft werden. Vermutet lässt sich ein Reibungseffekt. [vgl. P. Böning: Staubelektrizität; Versuche zu ihrer]

Erklärung (43)]. Von Interesse ist im Zusammenhang mit den vorliegenden Beobachtungen eine Arbeit von Josef Tagger, der einen elektrischen Effekt schildert, der am Schmelzpunkt von Metallen hoher Schmelztemperatur auftritt (44).

#### **§ 7. Zusammenfassung**

Als Ergebnis der Arbeit ist folgendes zu betrachten:

1. Die lichtelektrische Gesamtemission des Quecksilbers hat sich beim Durchgang durch den Schmelzpunkt als konstant erwiesen, im Gegensatz zum sonstigen elektrischen Verhalten des Quecksilbers.
2. Es tritt am Schmelzpunkt unabhängig vom Licht ein elektrischer Effekt auf. Vermutlich steht er im Zusammenhang mit der Bildung von Quecksilberdämpfen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Professor Dember für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein förderndes Interesse und für seine persönliche Fürsorge meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Dresden, im Oktober 1928. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

#### **Literaturverzeichnis**

- 1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Eigenschaften in bewegten Körpern. Leiden 1895.
- 2) E. Riecke, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme. Wied. Ann. **66**. S. 353. 1898. Ders., Über das Verhältnis der Leitfähigkeit für Wärme und für Elektrizität. Ann. d. Phys. **2**. S. 835. 1900.
- 3) P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **1**. S. 566. 1900.
- 4) P. Lenard, Über die lichtelektrische Wirkung. Ann. d. Phys. **8**. S. 149. 1902.
- 5) A. Lienhop, Über die lichtelektrische Wirkung bei tiefer Temperatur. Ann. d. Phys. **21**. S. 281. 1906.
- 6) E. Ladenburg, Über den photoelektrischen Effekt bei hohen Temperaturen. D. Phys. Ges. **9**. S. 165—174.
- 7) W. Mansergh Varley und F. Unwin, Über den Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Proc. Edinb. Soc. **27**. S. 117. 1907.
- 8) R. A. Millikan und George Winchester, The Influence of Temperature upon Photo-electric Effects in a very High Vacuum and the Order of Photoelectric Sensitiveness of the Metals. Phil. Mag. [6] **14**. S. 188. 1907.

- 9) H. Dember, Versuche über das lichtelektrische Verhalten von Metallen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. **23**. S. 957. 1907.
- 10) A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Ann. d. Phys. **17**. S. 132. 1905.
- 11) J. J. Thomson, On the Electrical Origin of the Radiation from Hot Bodies. Phil. Mag. [6] **14**. 1907.
- 12) N. Bohr, On the Constitution of Atoms and Molecules. Phil. Mag. [6] **26**. 1913.
- 13) O. W. Richardson, Some Application of the Electron Theory of Matter. Phil. Mag. [6] **23**. S. 615. 1912.
- 14) H. Wilson, Versuch einer Anwendung der Quantenhypothese auf die elektrische Entladung von heißen Körpern. Ann. d. Phys. **42**. S. 1154. 1914.
- 15) O. W. Richardson, The Complete Photoelectric Emission. Phil. Mag. **31**. S. 149—155. 1916.
- 16) A. Becker, Vergleich der lichtelektrischen und thermischen Elektronenemission. Ann. d. Phys. **60**. S. 30. 1919.
- 17) A. Becker, Die lichtelektrische Wirkung der Gesamtstrahlung fester Körper. Ann. d. Phys. **78**. S. 83. 1925.
- 18) K. Bergwitz, Verh. D. Phys. Ges. 1922.
- 19) P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Ann. d. Phys. **31**. S. 641. 1910.
- 20) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. S. 188.
- 21) H. Dember, Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Ztschr. f. Phys. **33**. S. 529. 1925.
- 22) R. A. Millikan, Phys. Rev. **18**. S. 236. 1921.
- 23) Robert C. Burt, Constancy of Total Photo-Current from Sodium with Temperature Change 20° C to — 190° C.
- 24) Herbert E. Ives, The Variation with Temperature of the Photoelectric Effect in Potassium Photoelectric Cells J. O. S. A. & R. S. I. S. S. 551. April 1924.
- 25) Hornbeck, Lichtelektrische Untersuchung des Kaliums bei tiefen Temperaturen. Phys. Rev. **24**. S. 631. 1924.
- 26) Ives and Johnsrud, The Influence of Temperature on the Photo Electric Effect of the Alkali Metals. J.O.S.A. & R. S. I. S. 566. 1925.
- 27) O. W. Richardson and Compton, Phil. Mag. [6] **24**. S. 575 bis 594.
- 28) Rud Nielson, On the Influence of Temperature upon Photoelectric Effect. Phys. Rev. **25**. S. 31. 1925.
- 29) K. Siebel, Elektrizität in Metallen, S. 12. Vieweg, 1922.
- 30) Stark, Prinzipien der Atomdynamik.
- 31) Wien, Berl. Ber. **1**, S. 184.
- 32) G. Borelius, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Ann. d. Phys. **57**. S. 231. 1918.

- 33) A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. *Ztschr. f. Phys.* **47**, S. 1 und 2.
- 34) Fermi, Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. *Ztschr. f. Phys.* **36**. 1926.
- 35) Pauli, Über Gasentartung und Paramagnetismus. *Ztschr. f. Phys.* **41**, S. 81. 1927.
- 36) G. Gehlhoff und Neumaier, Das Verhalten des Quecksilbers am Schmelzpunkt in bezug auf Wärmeleitvermögen, elektrisches Leitvermögen, Thermokraft und Wiedemann-Franzsche Zahl. *Verh. D. Phys. Ges.* **21**, S. 201. 1919.
- 37) A. Goetz, Glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten. *Phys. Ztschr.* **24**, S. 377. 1923.
- 38) v. Laue, Die Veränderung des Sättigungsstromes beim Schmelzen der Körper. *Berl. Ber.* 1923. S. 334.
- 39) A. Goetz, Untersuchungen über den glühelektrischen Elektronenaustritt bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. *Phys. Ztschr.* **27**, S. 795. 1926.
- 40) Czermak und Schmidt, *Ann. d. Phys.* **26**, S. 521. 1908; **33**, S. 1195. 1910; **36**, S. 575. 1911.
- 41) Königsberger und Weiss, *Ann. d. Phys.* **35**, S. 1. 1911.
- 42) K. Siebel, Dissertation. Kiel 1914; *Ann. d. Phys.* **45**, S. 839. 1914; *Ann. d. Phys.* **60**, S. 260. 1919.
- 43) P. Böning, Staubelektrizität; Versuche zu ihrer Erklärung. *Ztschr. f. techn. Phys.* **8**, S. 49. 1927.
- 44) J. Tagger, Versuche über Reibungselektrizität II. Ein neuer Effekt. *Phys. Ztschr.* **29**, Nr. 10. S. 304.

(Abgeschlossen am 26. Juni 1928)

(Eingegangen 2. November 1928)

*Über das Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen*  
*Von Balebail Dasannacharya*

(Zurzeit Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago,  
 Chicago, Ill. U. S. A.)

(Mit 4 Figuren)

Wasserstoffkanalstrahlen, unter einer Entladungsspannung von 30000 Volt erzeugt, haben eine mittlere Geschwindigkeit von etwa  $8,85 \cdot 10^7$  cm/sec. Für andere Werte der Entladungsspannung ändern sie sich mit der Quadratwurzel derselben. Die thermische Geschwindigkeit von Wasserstoffmolekülen bei Zimmertemperatur ist von der Ordnung von  $10^4$  cm/sec. Wenn also Wasserstoffkanalstrahlen von ungefähr der Geschwindigkeit  $8,8 \cdot 10^7$  cm/sec. in einen Raum gelangen, wo sich Wasserstoffmoleküle befinden, die nur ihre thermische Geschwindigkeit besitzen, dann darf man die Moleküle des Raumes als *ruhende*, und die Teilchen (meistens Atome) der Kanalstrahlen als *bewegte* ansehen. Durch Zusammenstöße zwischen den beiden Arten von Teilchen (Moleküle und Atome) werden beide angeregt. Wegen der großen gerichteten Geschwindigkeit der bewegten Teilchen zeigt das Licht von bewegten Teilchen eine Dopplerverschiebung, die in einfacher Weise von der Anvisierrichtung abhängt. Sie wird Null für einen Winkel von 90 Grad gegen die Kanalstrahlrichtung und wächst für kleinere oder größere Winkel. Die bewegten Teilchen, die meistenteils nur aus Atomen bestehen, strahlen Licht der Balmerschen Serie, und die ruhenden die Linien des Viellinienspektrums, des Moleküls aus sowie die Linien der Balmerschen Serie von Atomen, die aus ruhenden Molekülen entstanden sind. In einem Wasserstoffkanalstrahlspektrum haben wir also drei Arten von Linien: erstens das Viellinienspektrum, zweitens die Balmerserie und drittens je einen Dopplerstreifen in der Nähe einer Linie der Balmerserie; das Viellinienspektrum und die Balmerserie ge-

hören zu den ruhenden Teilchen, während die Dopplerstreifen den bewegten Teilchen der Kanalstrahlen zugehören. Streifen deswegen, weil das Licht nicht von Teilchen einer einheitlichen Geschwindigkeit herröhrt.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich über Messungen an den Dopplerstreifen bei  $H_{\beta}$  und  $H_{\gamma}$  berichtet und jetzt möchte ich auch über die Dopplerstreifen bei  $H_{\alpha}$  in Zusammenhang mit den früheren Messungen berichten. Diese wurden im Jahre 1924 in München ausgeführt mit dem gleichen Apparat, der für die anderen Messungen benutzt wurde.

#### Die Formel von Wien: Herleitung und Umformung derselben

Ein Kanalstrahl, der einen Raum verläßt, in welchem ein bestimmter Druck herrscht, und in einen anderen, in welchem der Druck verschieden ist, gelangt, erfährt wegen vieler Zusammenstöße eine Änderung seines Ladungszustandes und der Intensität des von den bewegten Atomen des Kanalstrahls ausgesandten Lichtes. Ist der Druck im zweiten Raum größer wie im ersten, dann steigt die Intensität, und umgekehrt, wenn der Druck kleiner ist. Die Änderung erfolgt nach W. Wien<sup>2)</sup> exponential. Ein paar Zentimeter<sup>1)</sup> hinter der Kathode stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, in welchem die Intensität konstant wird. Für diesen Gleichgewichts- oder stationären Zustand hat W. Wien<sup>2)</sup> die folgende Formel aufgestellt:

$$J = \frac{N h v L_2^3 l_1 \lambda_1}{(L_1 + L_2)[L_2(\lambda + \lambda_1) + \lambda \lambda_1][L_2(l + l_1) + l l_1]}.$$

Hier bedeuten:

$J$ : Die von bewegten Atomen des Kanalstrahls pro Längeneinheit in der Sekunde ausgestrahlte Energie, bezogen auf ein Glied des Dopplerstreifens. Sie ist der gesamten Intensität des Dopplerstreifens auf einer photographischen Platte proportional.

$N$ : Die Gesamtzahl der in der Sekunde durch den Querschnitt des Kanalstrahlbündels fliegenden Atome.

$h v$ : Das ausgestrahlte Energiequantum, das einem Glied der Balmerserie entspricht.

1) B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. 77. S. 613. 1925.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923; 76. S. 109. 1925.

$L_1$ : Die freie Weglänge des geladenen Atoms, bis es neutralisiert wird. Sie ist gleich  $L_1^0/p$ . Hier ist  $L_1^0$  der Wert von  $L_1$  für die Druckeinheit von  $p = 1/1000$  mm Hg.

$L_2$ : Die f. WL. des ungeladenen Atoms, bis es geladen wird, sie wird gleich  $L_2^0/p$  gesetzt.

$\lambda$ : Die f. WL. der Abklingung des Lichtes nach der klassischen Theorie.

$t$ : Die f. WL. der Verweilzeit nach der Quantentheorie;  $\lambda$  sowie  $t$  sollen vom Druck unabhängig sein.

(Weitere Erklärungen von  $t$  und  $\lambda$  folgen gleich unten.)

$\lambda_1$ : Die f. WL. der Störung, der Abklingung, die daher entsteht, daß das Elektron des abklingenden Atoms in eine Bahn verschoben wird, welche zu der Ausstrahlung der bestimmten Spektrallinie nicht in Betracht kommt.;  $\lambda_1 = \lambda_1^0/p$ .

$l_1$ : Die f. WL. der Störung der Verweilzeit, sie wird  $l_1^0/p$  gesetzt.

$l_1$  steht zu  $t$  wie  $\lambda_1$  zu  $\lambda$ .

Von  $c$ , der f. WL. der Gesamtstörung, die später eingeführt wird, sollen  $\lambda_1$  und  $l_1$  unterschieden werden.

Jetzt möchte ich die Wiensche Formel in sehr einfacher Weise elementar herleiten.

Betrachten wir ein einziges Atom, welches für jede Strecke von  $l_2$  cm, die es zurücklegt, zu der Aussendung von einem Energieelement  $h\nu$  erregt wird. Findet das Atom keine Störung nach der Erregung, so soll das erregte Licht auch ausgestrahlt werden. Im allgemeinen ist es aber nicht der Fall, weil das erregte Atom von Molekülen des Gases im Ausstrahlungsraum getroffen wird. Aber im hohen Vakuum soll keine Störung stattfinden. Dann haben wir als Energie, ausgestrahlt pro cm des Weges:  $h\nu/l_2$ . Jetzt möchten wir den Einfluß der Störung einführen. Nehmen wir an, daß die Ausstrahlung nach der klassischen Theorie durch allmähliche Abklingung des erregten Energieelementes erfolgt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erregte Energieelement ohne Störungen durch Zusammenstöße wirklich ausgestrahlt wird,

$$\frac{\frac{1}{\lambda}}{\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{c}\right)} = \frac{c}{(\lambda + c)} \\ = W.$$

Hier ist  $c$  die f. WL. der Gesamtstörung, d. h., erstens wegen der Zusammenstöße, die zur Umladung führen, dessen f. WL.  $L_2$  ist und zweitens wegen der Zusammenstöße, die das Elektron in eine Bahn verschiebt, die für die Ausstrahlung von der bestimmten Wellenlänge nicht mehr in Betracht kommt. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erregte Energieniveau nach der Quantentheorie wirklich ohne Störung ausgestrahlt wird,

$$\frac{\frac{1}{l}}{\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{c'}\right)} = \frac{c'}{(l + c')} = W'.$$

Die Idee der Verweilzeit ist nun die, daß nach der Erregung für eine endliche Zeit, deren f. WL.  $l$  ist, das Atom ohne auszustrahlen verweilt, um dann plötzlich die ganze Energie als Strahlung abzugeben. In dieser Zeit kann natürlich eine Störung, deren f. WL.  $c'$  sei, eintreten. Nun wird unter der Annahme der gleichzeitigen Verweilzeit und Abklingungszeit die Energie ausgestrahlt von einem Atom pro Zentimeter seines Weges

$$\zeta = \frac{hv}{l_2} \cdot W \cdot W'.$$

Diesen Ausdruck möchten wir auf Wasserstoffkanalstrahlen anwenden. Erstens haben wir statt eines Atoms  $N$  Atome, die durch einen Querschnitt des Strahls pro Zeiteinheit hindurchfliegen. Zweitens sind nicht alle  $N$  Atome neutral; und da die Balmer-Serie nur von ungeladenen Atomen herröhren soll, muß man die Anzahl der neutralen von den  $N$  Atomen bekommen. Die Zahl der Moleküle kann man wegen ihrer geringeren Zahl vernachlässigen. Im stationären Zustand des Kanalstrahls ist die Anzahl der ungeladenen zu derjenigen der geladenen Atome gleich konstant<sup>1)</sup> und weiter, im stationären Zustand

1) W. Wien, Kanalstrahlen, Kap. XI.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{Anzahl der ungeladenen Atome}}{\text{Anzahl der geladenen Atome}} \\
 & = \frac{\text{Wahrscheinlichkeit d. Entstehung d. ungel. Atome}}{\text{Wahrscheinlichkeit d. Entstehung d. gel. Atome}} \\
 & = \frac{\frac{1}{L_1}}{\frac{1}{L_2}} \\
 & = \frac{L_2}{L_1} = \frac{1}{w}
 \end{aligned}$$

$L_2/L_1$  sind aus Messungen von Rüchardt<sup>1)</sup> bekannt. Also

$$J = \frac{N}{(1+w)} \cdot \frac{h\nu}{l_2} \cdot W W'.$$

W. Wien<sup>2)</sup> hat gezeigt, wie man  $W$  oder  $W'$  in dem obigen Ausdruck zu eliminieren hat. Es wird in folgender Weise gemacht. Für konstante Geschwindigkeit und für eine bestimmte Wellenlänge ist

$$J = \frac{N}{(1+w)} \cdot \frac{h\nu}{l_2^0/p} \cdot \frac{p}{\lambda + c^0/p} \cdot \frac{p}{l + c^0/p} = \frac{\text{Konstante}}{(\lambda + c^0/p)(l p + c^0)}.$$

W. Wien hat experimentell nachgewiesen, daß dieser Ausdruck, der mit steigendem  $p$  zu einem Maximum steigen und dann abnehmen soll, der Tatsache nicht entspricht. Ist  $W$  oder  $W'$  zu vernachlässigen, dann wird

$$J = \frac{\text{Konstante}}{\lambda + c^0/p}$$

ein Ausdruck, der mit steigendem  $p$  steigt und für sehr große Werte konstant wird. Daß  $J$  für große  $p$  konstant bleibt, hat W. Wien gezeigt, und daß für kleine und mäßig hohe  $p$  das  $J$  durch diesen Ausdruck gut wiedergegeben wird, habe ich gezeigt.<sup>3)</sup> So haben wir

$$(1) \quad J = \frac{N}{1+w} \cdot \frac{h\nu}{l_2^0} \cdot \frac{c^0}{\lambda + c^0/p}.$$

Dieser Ausdruck wird gleich dem von Wien, wenn wir für  $w$  seinen Wert und für  $c^0$  den folgenden Wert einsetzen.

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71. S. 377. 1923.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

3) B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. 77. S. 597. 1925.

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{L_2} + \frac{1}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{c'} = \frac{1}{L_2} + \frac{1}{\lambda_1} .$$

Man bekommt keine Vorteile durch diese Substitution. Was man direkt mißt und für die Anwendung braucht, ist  $c$  oder  $c'$ , nämlich die f. WL. der Gesamtstörung. Zweitens, prinzipiell ist die Substitution nicht genau, da  $L_2$ , wenn wir  $c$  in bezug auf eine bestimmte Wellenlänge betrachten wollen, von der Wellenlänge abhängig sein soll, die sich aber experimentell nicht nachweisen läßt. Da aber  $L_2$  viel größer wie  $\lambda_1$  ist, macht die Vernachlässigung der Wellenlängenabhängigkeit keinen merkbaren Fehler in dem Wert von  $\lambda_1$ . Also:

$$(2) \quad \zeta = \frac{h\nu}{L_2^0} \cdot \frac{c^0}{\lambda + c^0/p} \quad \text{und} \quad \sigma = \zeta v_d .$$

$v_d$  ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Kanalstrahlen aus der Doppelverschiebung gemessen. Man kann auch die obige Formel ein wenig anders schreiben,

$$L_2^0 = \frac{h\nu}{\zeta_{p=\infty}} \cdot \frac{c^0}{\lambda} .$$

Durch die Druckabhängigkeit von  $J$  kann man  $c^0$  für verschiedene Werte von  $v_d$ , oder was dasselbe ist, für Kanalstrahlen von verschiedenen Entladungsspannungen feststellen. Hierzu reichen relative Werte von  $J$  aus. Aber um  $L_2^0$  zu bekommen, muß man noch  $\zeta$  oder  $\zeta_{p=\infty}$  dem absoluten Wert nach wissen. Dafür gibt es in meiner genannten Arbeit noch den Ausdruck, der durch Vergleich der Intensität der Dopplerstreifen mit derjenigen eines schwarzen Körpers ermöglicht,  $\zeta$  absolut zu messen. Dieser Ausdruck braucht eine Ergänzung mit einem Faktor 0,675, der für alle Geschwindigkeiten fast konstant bleibt. Es ist der Wert des Verhältnisses der Geschwindigkeiten  $v_d$ ,  $v_e$  von ungeladenen zu geladenen Atomen. Wir haben nämlich

$$w = \frac{\text{Energie der geladenen Teilchen}}{\text{Energie der ungeladenen Teilchen}} = \frac{(N'_1 + N'_2 + N'_3)v_e^3}{(N_1 + N_2 + N_3)v_u^3}$$

weil  $N'_1$  usw. für die Volumeinheit definiert sind. In der genannten Arbeit von mir, in dem obigen Ausdruck für  $w$ , habe ich  $v_g^2/v_u^2$  statt des kubischen Ausdruckes benutzt.  $\frac{v_d}{v_e} = \frac{v_u}{v_g} = 0,675$  für

den Bereich der in meinen Versuchen in Betracht kommenden Geschwindigkeiten. Infolgedessen soll der Ausdruck (4) von S. 601 sein

$$\sigma = \zeta v_d = 8 \pi r e \sin \alpha' \left( \frac{r_d}{v_e} \right)^3 v_g w D \frac{(E d\lambda)}{i} .$$

Hier ist auch die kubische anstatt der quadratischen Form die richtige. Infolgedessen müssen die von mir früher mitgeteilten Werte von  $I_2^0$  durch den Faktor 0,675 dividiert werden.

#### Messung von $\sigma$ für $H_a$ bei dem Druck 0,0896 mm Hg.

$\sigma$  ist die von einem neutralen Atom in der Sekunde ausgestrahlte Energie. Sie wurde genau wie diejenige mit  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  gemessen.<sup>1)</sup> Aber statt Hauf-Ultrarapidplatten mit Belichtungszeiten von je drei Stunden pro Aufnahme, wurden Wratten und Wainright rot empfindliche Platten mit Belichtungszeiten von je sechs Stunden pro Aufnahme benutzt. Wie bei  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  wollte ich eine ganze Reihe von Aufnahmen bei  $H_a$  machen. Die Mühe ist jetzt viel größer, da die Belichtungszeiten doppelt so groß wie früher sind. Eine Platte, die mit vielen Aufnahmen sorgfältig gemacht war und viele Tage in Anspruch nahm, war unbrauchbar geworden wegen Verschleierung. Eine zweite Platte, ebenfalls mit einer Reihe von Aufnahmen, war nicht lange genug entwickelt und die meisten Aufnahmen des Kanalstrahls waren zu schwach. Die Eichungsaufnahmen mit dem Ofen von den Temperaturen 729° und 759°C waren besonders gut. Ihre Intensitäten verhalten sich nach der Wienschen Strahlungsformel wie 1 zu 1,91, während sie sich nach ihren Schwärzungen umgerechnet auf Intensitäten mit Hilfe der Schwärzungsskala des Doppeltruges wie 1 zu 2,0 verhalten. Zur Messung kam nur eine Aufnahme eines Kanalstrahlspektrums bei einer Entladungsspannung von 13 000 Volt bei einem Druck von 0,0896 mm Hg im Beobachtungsraum. Der Wert von  $\sigma$  berechnet sich zu  $2,185 \cdot 10^{-6}$  erg/sec. Die folgende Tabelle gibt die verschiedenen direkten Werte von  $\sigma$  für  $H_a$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ , für die zwei letzten Linien aus meiner früheren Arbeit.

1) B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. 77, S. 597. 1925.

Platte	Spannung in Kilovolt	Druck im 0,001 mm Hg	$\sigma \cdot 10^7$ erg/sec		
			$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$
7	21,5	45	—	0,675	0,202
8	21,5	45	—	1,072	—
12	21,5	45	—	0,756	0,196
13	21,5	45	—	1,01	0,190
11	13,0	89,6	21,85	—	—
			21,85	0,878	0,196

Über die Abhängigkeit von  $c^0$  von der Geschwindigkeit und dem ausgestrahlten Energiequantum

In meiner früheren Arbeit habe ich folgendes ausgeführt: „Die f. WL.  $\lambda_1$  der Störung der Lichtemission ist umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der leuchtenden Atome.“ Ich berechne jetzt aus den Änderungen der Intensitäten mit dem Druck  $J$  der Dopplerstreifen die f. WL. der Gesamtstörung  $c^0$  nach der folgenden Beziehung S. 78

$$J = \frac{\text{Konstante}}{\lambda + \frac{c^0}{(p + p')}}.$$

Hier ist  $p'$  ein Korrektionsglied für  $p$  und aus der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Werte dort sind aus wiederholt gezeichneten Kurven meiner früheren Arbeit entnommen. Deswegen sind sie ein wenig verschieden von den früheren Werten. Es sind auch die Werte von  $c^0 v_d$  für  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ , die sich 14,7 und 10,6 nähern, neu berechnet.

Spannung in Volt	$p'$		$c^0$		$c^0 v_d$	
	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\beta$	$H_\gamma$
13 000	0	0	$23,5 \pm 0,5$	$16,5 \pm 0,5$	$15,35 \pm 0,4$	$10,47 \pm 0,3$
21 500	0,3	0,4	$18,5 \pm 0,5$	$14,0 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,4$	$10,75 \pm 0,3$
30 000	0,5	0,7	$16,0 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,5$	$14,25 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,4$
					14,7 $\pm$ 0,4	10,6 $\pm$ 0,3

W. Wien findet für  $H_\alpha$  einen Wert von 60 cm für  $\lambda_1^0$  mit  $L_2^0 = 300$  cm bei  $V = 25000$  Volt, woraus  $c^0$  für  $H_\alpha$  50 cm und  $c^0 v_d$  einen Wert von  $38,5 \cdot 10^{-8}$  erhalten. Die Genauigkeit dieser Werte darf nicht sehr hoch eingeschätzt werden, da die Intensitäten der Kanalstrahlen meistens auf

höheren Druck bezogen wurden, wo die Intensitäten sehr wenig von dem Druck abhängig waren; die Versuche waren für andere Zwecke bestimmt. Doch scheint es mir, daß diese Werte vielleicht genauer sind als der Wert, den ich aus einigen eigenen Messungen mit  $H_\beta$ , und aus dem Verhältnis zwischen den Intensitäten von  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  aus Messungen von Vegard<sup>1)</sup> berechnet habe.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß  $c^0$  außer von  $v_d$  noch von  $h\nu$  abhängt. Die Tabelle zeigt das Resultat eines Versuches, nach dem  $c_0 v_d$  als Funktion des Energiequantums

Linie	$c^0 v_d \cdot 10^{-8}$	$(h\nu)^3 \cdot 10^{36}$	$c^0 v_d (h\nu)^3 = C^0$
$H_\alpha$	38,5	27	$1,04 \cdot 10^{-25}$
$H_\beta$	$14,7 \pm 0,4$	64	$(0,945 \pm 0,025) \cdot 10^{-25}$
$H_\gamma$	$10,6 \pm 0,3$	94	$(0,997 \pm 0,031) \cdot 10^{-25}$
			$0,994 \cdot 10^{-25}$

aufzufassen ist. Es zeigt sich folgendes:

$$c^0 v_d (h\nu)^3 = C^0 = \text{constans} = 0,994 \cdot 10^{-25}.$$

Diese Beziehung können wir als die Lichtstörungsformel bezeichnen.

#### Über das Verhalten von $I_2^0$ und eine Lichterregungsformel

Wie schon gezeigt, läßt sich  $I_2^0$  berechnen, sobald man die Werte von  $\sigma$  für irgendeinen Druck und irgendeine Geschwindigkeit kennt (2, S. 79). Aus der Störungsformel kann man  $c^0$  berechnen für  $H_\alpha$  für eine Entladungsspannung von 13 000 Volt. Für die gleiche Spannung wissen wir schon den Wert von  $\sigma_a$ . Aus diesen beiden wird  $I_2^0$  für  $H_\alpha$   $2,76 \cdot 10^3$  cm berechnet. Die Tabelle gibt die Werte von  $I_2^0$  für  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . Die vierte Kolonne zeigt, wie ich schon früher geschlossen habe, aber jetzt vielleicht mit größerer Genauigkeit, daß  $I_2^0$  von der Geschwindigkeit unabhängig ist. Die fünfte Kolonne zeigt, daß die folgende Beziehung gilt:

$$\frac{I_2^0 h\nu}{(n-2)^4} = A^0 = \text{eine Konstante } 8,58 \cdot 10^{-9}.$$

Hier ist  $n$  die Hauptquantenzahl.

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39, S. 111. 1912.

Linie	Spannung in Volt	Geschwindig- keit $v_d \cdot 10^{-7}$ cm/sec	$l_2^0 \cdot 10^{-3}$ cm	$A^0 \cdot 10^9$
$H_\alpha$	13 000	6,5	2,76	8,3
$H_\beta$	13 000	6,54	$33,7 \pm 0,22$	8,8
	21 500	7,82	$35,1 \pm 0,52$	
	30 000	8,92	$36,3 \pm 0,59$	
$H_\gamma$	13 000	6,35	$152,0 \pm 0,15$	8,6
	21 500	7,68	$150,0 \pm 0,22$	
	30 000	8,85	$157,0 \pm 0,3$	
				8,58

Diese Beziehung wollen wir die *Lichterregungsformel* nennen. Nach der Lichterregungsformel ist die Wahrscheinlichkeit  $1/l_2$ , daß ein Elektron in irgendeiner Bahn sich befindet, direkt proportional dem Unterschied zwischen den Energien der Grundbahn und der in Betracht kommenden Bahn, und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Differenz zwischen den Quantenzahlen der zwei Bahnen oder, wenn man zu großen Quantensprüngen übergeht, direkt proportional der 2. Potenz der Ionisierungsspannung der höheren Bahn.

#### Eine allgemeine Formel für die von einem Wasserstoffatom ausgestrahlte Energie

Durch Einsetzen der Werte von  $c^0$  und  $l_2^0$  aus den Störungs- und Lichterregungsformeln in dem Ausdruck (2, S. 79) bekommt man eine Lichtausstrahlungsformel

$$\zeta = \frac{1}{A^0 h \nu (n-2)^4} \cdot \frac{D^0}{v_d^2 + D^0 / p (h \nu)^3}.$$

Hier ist  $D^0 = C^0 \cdot 2\alpha$ , wo  $2\alpha$  die Abklingungskonstante (W. Wien)  $5,4 \cdot 10^7$ . Hieraus folgen natürlich auch allgemeine Ausdrücke für  $\sigma$  und  $J$ . Die Tabelle (S. 84) gibt die Werte von  $\zeta$ , berechnet aus der obigen Formel für  $\zeta$ .

Fig. 1 zeigt, wie sich  $\zeta$  als Ordinate gegen den Druck als Abszisse für verschiedene Werte der Geschwindigkeit ändert. Die Änderung von  $\zeta$  ist direkt proportional dem Druck für niedrige Werte von  $p$  und  $v_d$ . Für größere Werte werden die Kurven allmählich flacher, bis sie für sehr große Werte

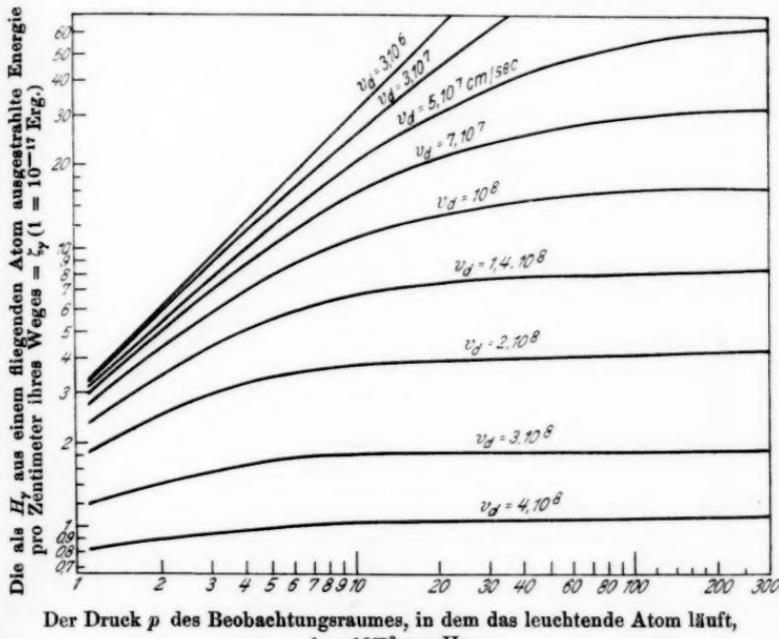
Tabelle der Werte von  $\zeta$ .

Linie	Druck $p \cdot 10^3$ mm	Geschwindigkeit $\cdot 10^{-6}$ cm/sec						$\alpha$
		$= 0,3$		1	3	10	30	
$H_a$	3	0,3145	1,05	3,145	10,5	31,45	105	314,5
	10	0,3145	1,05	3,145	10,5	31,45	100	273,0
	30	0,3145	1,05	3,145	10,0	27,7	72,4	133,0
	100	0,3145	1,00	2,73	6,98	12,5	17,38	19,52
	300	0,310	0,72	1,33	1,90	2,15	2,26	2,3
	500	0,228	0,46	0,66	0,77	0,812	0,827	0,832
$H_p$	3	0,347	1,15	3,46	11,5	34,6	115,2	346,5
	10	0,347	1,15	3,46	11,5	33,5	103,0	255,5
	30	0,347	1,15	3,46	10,4	26,2	55,7	82,2
	100	0,344	1,03	2,55	5,26	7,62	8,96	9,42
	300	0,262	0,55	0,82	0,98	1,04	1,06	1,07
	500	0,182	0,29	0,35	0,37	0,38	0,386	0,386
$H_r$	3	0,89	2,98	8,92	29,8	89,2	298,0	855
	10	0,89	2,98	8,92	29,3	85,1	253,5	586
	30	0,89	2,98	8,55	25,7	60,6	115,2	156
	100	0,84	2,53	5,85	10,8	14,3	16,1	16,7
	300	0,61	1,15	1,69	1,77	1,84	1,88	1,89
	500	0,38	0,55	0,63	0,67	0,675	0,68	0,68

$$\left. \begin{array}{l} \zeta_a \cdot 10^{16} \text{ erg/cm} \\ \zeta_p \cdot 10^{16} \text{ erg/cm} \\ \zeta_r \cdot 10^{17} \text{ erg/cm} \end{array} \right\}$$

konstant werden. Der konstante Wert wird für kleinere Werte von  $p$  um so eher erreicht, je größer  $v_d$  wird.

Fig. 2 zeigt, wie sich  $\zeta$  mit der Geschwindigkeit als Abszisse für verschiedene Werte von  $p$  ändert.  $\zeta$  wird konstant für konstanten Druck, für kleine Werte von  $v_d$ . Für größere Werte wird der Einfluß der Störung sich bemerkbar



Der Druck  $p$  des Beobachtungsraumes, in dem das leuchtende Atom läuft,  
 $1 = 10^{-3} \text{ mm Hg}$

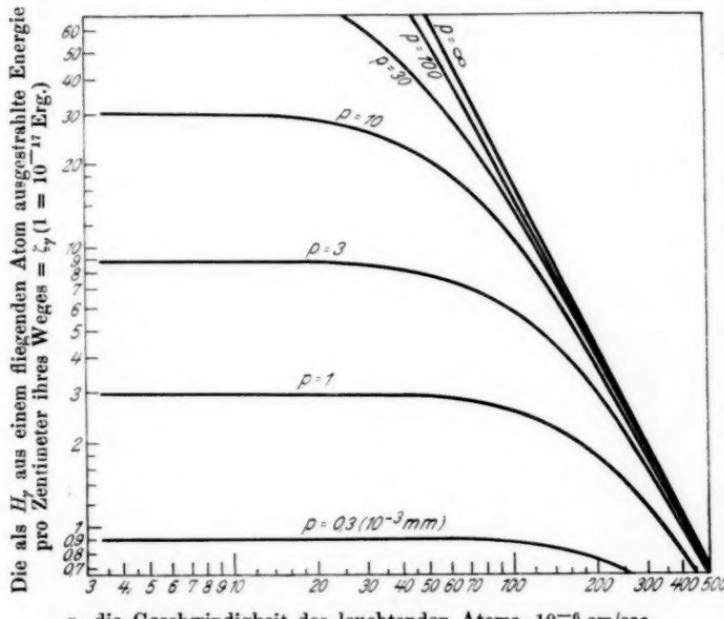
Fig. 1'

machen, so daß  $\zeta$  schnell abfällt. Für größere Werte von  $p$  fängt dieser Abfall schon bei kleineren Geschwindigkeiten an.

Fig. 3 zeigt die Änderung von  $\sigma$  für verschiedene Werte von  $p$  gegen die Geschwindigkeit als Abszisse.  $\sigma$  steigt nur solange direkt proportional der Geschwindigkeit, als entweder  $p$  oder  $v_d$  klein bleibt. Aus der Formel kann man auch leicht das Maximum von  $\sigma$  für irgendeinen Wert von  $p$  berechnen.

Aus der Formel kann man auch die Verhältnisse der Intensitäten der Balmerserie berechnen. Fig. 4 und Tabelle

(S. 88) zeigen die Verhältnisse für je zwei benachbarte Linien unter verschiedenen Bedingungen. Zum Beispiel 1.  $v_d$  und  $p$  beide klein; 2.  $v_d = 8,0 \cdot 10^7$  cm/sec und  $p = 1 (10^{-3}$  mm); 3.  $v_d$  sowie  $p$  sind einer Größe, die in meinen Versuchen vorkommen, nämlich  $v_d = 8 \cdot 10^7$  cm/sec und  $p = 50 (1 = 10^{-3}$  mm); 4.  $v_d$  ist groß und  $p$  klein,  $v_d = 2 \cdot 10^8$

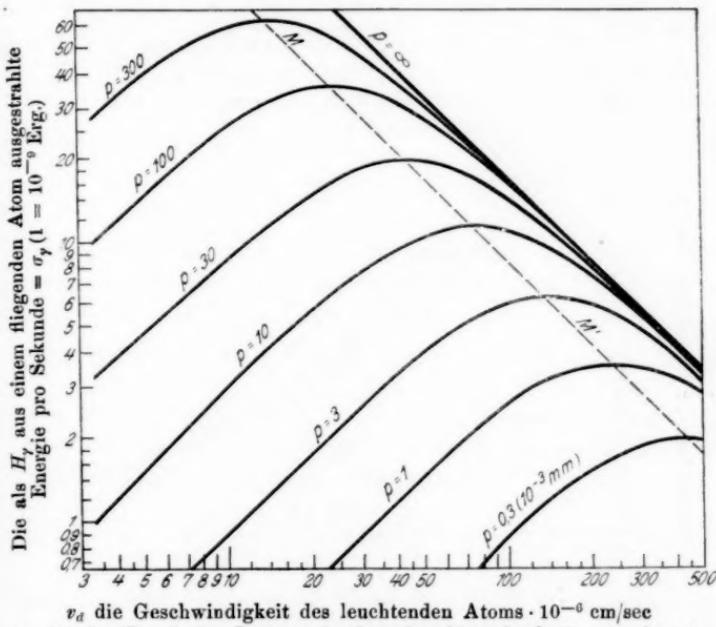


$v_d$  die Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms  $\cdot 10^{-6}$  cm/sec  
( $p$  ist der Druck des Raumes, in dem das Atom läuft,  $1 = 10^{-3}$  mm)

Fig. 2

cm/sec, und  $p = 1$ ; 5.  $v_d$  ist sehr groß und  $p$  sehr klein. Hieraus sieht man, daß das Verhältnis  $\frac{\sigma_a}{\sigma_\beta} = \frac{\zeta_a}{\zeta_\beta} = \frac{J_a}{J_\beta}$  zwischen 8,4 und 21 liegen kann, das für  $\sigma_\beta/\sigma_\gamma$  zwischen 4 und 5,8, und für  $\sigma_\gamma/\sigma_\delta$  zwischen 2,8 und 3,4 usw. Also zeigt sich, daß der Einfluß von Druck oder Geschwindigkeit ungefähr von gleicher Art ist in dem Sinne, daß zu große oder zu kleine Werte irgend eines der beiden die Intensitätsverteilung zu den Anfangsgliedern der Balmerserie rückt. Dieser Effekt ist so

zu verstehen, daß große Werte von Druck und Geschwindigkeit Störungen der Elektronen in Bahnen, die weit entfernt von dem Kern sind, in gleicher Weise verursachen. Die Elektronen in entfernten Bahnen sind wenig von der Kernladung gegen äußere Störungen geschützt, die Anziehungskraft, die das Elektron in entfernten Bahnen hält, wird nicht ausreichend.



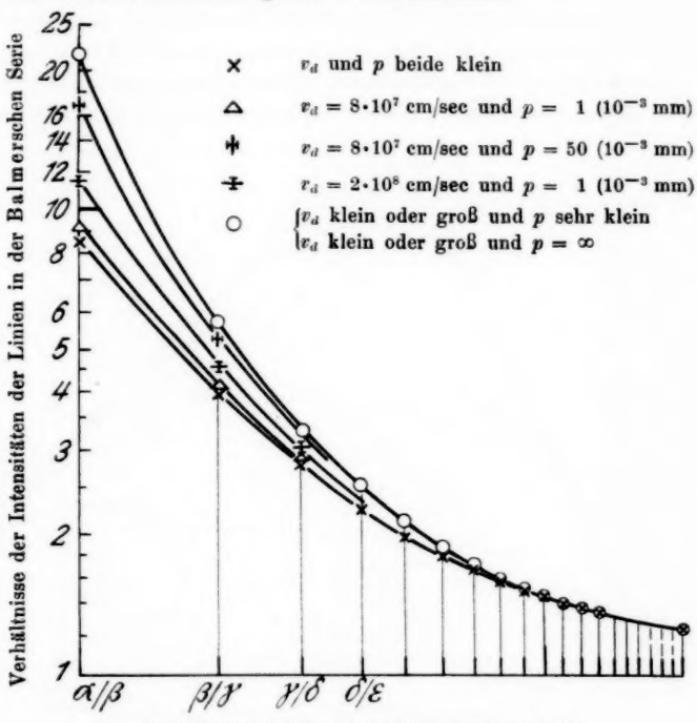
$v_d$  die Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms  $\cdot 10^{-6}$  cm/sec  
( $p$  ist der Druck des Raumes, in dem das Atom läuft,  $1 = 10^{-3}$  mm)

Fig. 3

Für sehr kleine Werte hört genügende Anregung für höhere Bahnen auf.

Daß  $I_2^0$  unabhängig ist von der Geschwindigkeit, ist folgendermaßen aufzufassen. Nach der Definition ist  $I_2$  die Strecke, bei deren Zurücklegung das Atom zu der Ausstrahlung von einem  $h\nu$  erregt wird. Daß sie jetzt unabhängig sein soll von der Geschwindigkeit, heißt nur so viel, daß die Lichterregung nur von der Zahl der Zusammenstöße abhängt. Hier möchte ich noch aufmerksam machen, daß das

ausgestrahlte Licht ferner abhängig ist von den Störungen, die in der Ausstrahlungsdauer hinzukommen.



Die Vergleichslinien der Balmerschen Serie  
Fig. 4

Marke	Geschwindigkeit $v_d$ cm/sec	Druck $p$ in 0,001 mm	Verhältnis der Intensitäten von		
			$\alpha/\beta$	$\beta/\gamma$	$\gamma/\delta$
$\times$	klein	klein	8,4	4,0	2,85
$\Delta$	$8 \cdot 10^7$	1	9,0	4,2	2,9
$\div$	$8 \cdot 10^7$	50	16,4	5,3	3,28
$\vdash$	$2 \cdot 10^8$	1	11,6	4,6	3,08
$\circ$	$\{$ klein oder groß $\} \begin{matrix} \simeq 0 \\ \simeq \infty \end{matrix}$		21,5	5,8	3,35

Herr Königsberger<sup>1)</sup> hat Einwände gegen die Messungen der  $w$  von Rüchardt erhoben. Die Werte, die Königs-

1) J. Königsberger, Ztschr. f. Phys. 43, S. 883. 1927.

berger angibt, beziehen sich nur auf homogene Kanalstrahlen. Man weiß also nicht, welcher Grad von Genauigkeit den Messungen von Rüchardt für  $w$  in *unhomogenem* Kanalstrahl zukommt. In der Berechnung von  $\sigma$  kommt  $w$ , gemessen in unhomogenen Strahlen, direkt in Betracht. Die Werte von  $I_2^0$  ändern sich umgekehrt wie die Werte von  $w$ . Davon, daß die Werte von  $w$  (unh.) von Rüchardt hinreichend genau und relativ richtig sind, überzeugt man sich in folgender Weise:

$$w = \frac{\text{Zahl der geladenen Teilchen}}{\text{Zahl der ungeladenen Teilchen}},$$

daher

$$\frac{\text{Zahl der geladenen + ungeladenen Teilchen}}{\text{Zahl der geladenen Teilchen}} = \frac{1+w}{w} = \frac{N}{N'}.$$

Ist  $a$  das Verhältnis der Ausschläge für die von Kanalstrahlenergie zu der von den geladenen Teilchen der Strahlen transportierten Strom, so hat man

$$a = \frac{\text{Energieausschlag}}{\text{Stromausschlag}} = \frac{N}{N'} \cdot \frac{(v_u^2 + v_g^2)^{1/2}}{v_g} \cdot B = \frac{N}{N'} \cdot V \cdot B(\text{approx}).$$

Hier ist  $B$  eine Konstante,  $V$  ist die Entladungsspannung, und  $N, N'$  die Zahl der Gesamtteilchen bzw. die der geladenen Teilchen pro Volumeinheit. Daher ist

$$a = \frac{1+w}{w} V B.$$

Die Werte von  $a$  sind aus meinen Messungen für die drei benutzten Spannungen bekannt. Legen wir unseren Berechnungen den Wert für  $w$  für eine bestimmte Spannung aus den Rüchardtschen Messungen zugrunde, so bekommen wir den Wert für irgendeine andere Spannung, für die der Wert von  $a$  bekannt ist. So habe ich folgendes.

Spannung in Volt	$a$	$w$ (inhom)	
		Rüchardt	Dasannacharya
30 000	5,5	0,19	0,19
21 500	4,8	0,158	0,17
13 000	3,7	0,109	0,113

Für 30 000 Volt habe ich den Rüchardtschen Wert zugrunde gelegt. Die zwei anderen Werte zeigen sich in an-

nähernder Übereinstimmung mit denjenigen von Rüchardt. Inzwischen hat Rüchardt Messungen wiederholt und gezeigt (wenigstens im Gesamtwasserstoffkanalstrahl, was uns hier allein interessiert), daß die Einwände, die von Königsberger gegen Messungen von Rüchardt erhoben sind, nicht aufrecht zu halten sind.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

1. Es wird eine einfache Ableitung der Wienschen Formel für die Intensität des Kanalstrahl-Balmerspektrums von Wasserstoff, für Gleichgewicht zwischen Strahl und Druck im Beobachtungsraum hinter der Kathode, gegeben (S. 76—79).

2. Es wird ein Korrektionsfaktor für die Formel 4 von S. 601 meiner Arbeit von 1925 mitgeteilt (S. 79—80).

3.  $\sigma_0$  für  $H_a$  wird gemessen und verglichen mit denjenigen für  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  (S. 82).

4. Es wird eine neue, nämlich die freie Weglänge (f. WL.) der Gesamtstörung  $c^0$  eingeführt, und ihre Werte für  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  neu berechnet aus früheren Messungen, und verglichen mit denjenigen für  $H_a$ . Außerdem wird die folgende empirische Lichtstörungsformel eingeführt (S. 77 und 81):

$$c^0 v_d (\hbar \nu)^3 = C^0, \text{ eine Konstante, } 0,994 \cdot 10^{-25}.$$

Hier ist  $\hbar \nu$  das Energiequantum und  $v_d$  die Geschwindigkeit des Kanalstrahls.

5. Die Werte für  $I_2^0$ , nämlich die f. WL., der Lichterregung für  $H_a$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  werden berechnet und verglichen und eine empirische Lichterregungsformel aufgestellt (S. 82):

$$\frac{I_2^0 (\hbar \nu)}{(n-2)^4} = A^0, \text{ eine Konstante, } 8,58 \cdot 10^{-9}.$$

$n$  ist die Hauptquantenzahl der Anfangsbahn des Elektrons in dem lichtausstrahlenden Atom.

6. Durch Kombinieren von Lichterregungs- und Lichtstörungsformeln bekommt man (S. 83) eine Lichtausstrahlungsformel

$$\sigma_\nu = \frac{1}{A^0 \hbar \nu (n-2)^4} \cdot \frac{D^0 v_d}{v_d^2 + \frac{D^0}{p (\hbar \nu)^3}}$$

= Energie, ausgestrahlt in  $\hbar \nu/\text{sec Atom}$ .

---

1) E. Rüchardt, Ztschr. f. Phys. 48, S. 594, 1928.

Diese Formel wird auch graphisch dargestellt. Die Werte von  $\zeta_v = \frac{\sigma_v}{v_d}$  sind für  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  zusammengestellt (S. 84).

Es zeigt sich nach der Lichtausstrahlungsformel, daß das Verhältnis der Intensitäten von  $H_\alpha/H_\beta$  zwischen 8,4 und 21,5 liegen kann, das von  $H_\beta/H_\gamma$  zwischen 4 und 5,8 und das von  $H_\gamma/H_\delta$  zwischen 2,8 und 3,4 usw.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Wien, der vor kurzem durch den Tod von uns so tragisch gerissen wurde, widme ich diese Arbeit aus dankbarer Erinnerung meines Aufenthaltes von dreiundhalb Jahren in seinem Laboratorium.

#### Anmerkung bei der Korrektur.

M. Schlesinger<sup>1)</sup> im Institut von Lasareff in Moskau hat gefunden, daß mit elektrodenloser Entladung von Wasserstoff durch Wellen von 300 Meter bei dem Druck zwischen 0,02 und 0,79 mm das Verhältnis der Intensitäten von  $H_\gamma$  zu  $H_\alpha$  mit dem Druck wächst und bis zu einem Maximum bei einem Druck von ungefähr 0,25 mm steigt, um dann bei weiterer Steigerung des Druckes allmählich abzufallen. Nach der Lichtausstrahlungsformel auf S. 83 sowie nach Fig. 4 wird sich das gleiche Resultat erwarten lassen.

Folgende Tabelle zeigt einige Werte der Intensitäten.

Autor	Intensitäten		
	$\alpha/\beta$	$\beta/\gamma$	$\gamma/\delta$
Lasareff <sup>2)</sup>	2,94	1,3	—
Jolly <sup>3)</sup>	7,7	2,45	2,04
Beatty <sup>4)</sup>	10,3	13,6	7,9
Bongers <sup>5)</sup>	7,7	5,9	4,5
Schrödinger <sup>6)</sup>	2,18	1,92	1,71
Dasannacharya . . . . .	8,5 bis 21	4,0 bis 5,8	2,8 bis 3,4

1) M. Schlesinger, Ztschr. f. Phys. **39**. S. 215. 1926.

2) P. Lasareff, Phil. Mag. **45**. S. 430. 1923.

3) H. L. P. Jolly, Phil. Mag. **26**. S. 801. 1913.

4) R. T. Beatty, Phil. Mag. **33**. S. 49. 1917, und besonders **45**. S. 1080. 1923.

5), 6) L. S. Ornstein, Phys. Ztschr. **28**. S. 695. 1927.

Lasareff hat visuelle photometrische Messungen mit Geisslerrohr und Induktorium benutzt; Druck unbestimmt. Jolly arbeitete mit einer Quarzröhre, kondensierter Entladung und Thermosäule, Druck 29 mm. R. T. Beatty hat Stromstärke von 15 Milliampera, Druck 10 mm und eine mit Thermosäule geeichte Photozelle benutzt. Bongers hatte Woodsche Röhre. Schrödingers Werte (aus seiner Wellentheorie mit Prämissen von der gleichen Besetzung der angeregten Zustände) sind hier deswegen nicht gut vergleichbar. Die Anregungsart eigener Messungen sind Zusammenstöße zwischen Atomen und Molekülen, unter einer Art von Ladungsgleichgewicht. Bei 2), 3), 4), 5) erfolgte die Anregung durch Elektronenstöße mit Molekülen und Atomen. Als Grenzgesetz für  $n$  groß gegenüber  $n_0$  tritt auf bei Bongers  $1/n^0$ , bei Schrödinger  $1/n^3$  und bei mir  $1/n^4$ .

(Eingegangen 15. September 1928)

**Wirkungsquerschnitt und Molekelbau in der  
Pseudoedelgasreihe: Ne-HF-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub><sup>1)</sup>**

**Von Ernst Brüche**

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG)

(Mit 28 Figuren)

Inhalt: Anschluß an die Hauptuntersuchung über Wirkungsquerschnitt und Molekelbau. — I. Probleme der Hydriduntersuchung: 1. Sonderstellung der Hydride. 2. Experimentell zu lösende Fragen. — II. Experimentelle Einzelheiten der Durchführung: 3. Strömungsapparatur. 4. Druckmessung. — III. Unmittelbare experimentelle Ergebnisse: 5. Wirkungsquerschnittsmessung von NH<sub>3</sub>. 6. Wirkungsquerschnittsmessung von H<sub>2</sub>O. — IV. Zwei direkte Folgerungen aus dem Versuchsmaterial: 7. Ungültigkeit der Summenregel. 8. Bestimmender Einfluß des Baues der Außenhülle, nicht der Außenelektronenzahl. — V. Wirkungsquerschnitt und Molekelbau der Hydride: 9. Wirkungsquerschnittskurven und Hydridverschiebungssatz. 10. Wirkungsquerschnittskurven und Verwandtschaft zwischen CH<sub>4</sub> und Kr. — Zusammenfassung.

---

**Anschluß an die Hauptuntersuchung über Wirkungsquerschnitt  
und Molekelbau**

In meiner Arbeit: „Wirkungsquerschnitt und Molekelbau“<sup>2)</sup> teilte ich die Kurven der Gase O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO mit. An Hand dieses Materials und der von C. Ramsauer<sup>3)</sup> bzw. mir<sup>4)</sup> schon früher erhaltenen Kurven von He, Ne, Ar, Kr, X, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und HCl ergaben sich folgende Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekelbau.<sup>5)</sup>

Zunächst legte der unmittelbare Vergleich der Kurven eine

1) Ein Abriß der Resultate dieser Arbeit ist bereits auf der Hamburger Physiker-Tagung vorgetragen. Veröffentlicht: E. Brüche, Phys. Ztschr. **29**, S. 830. 1928.

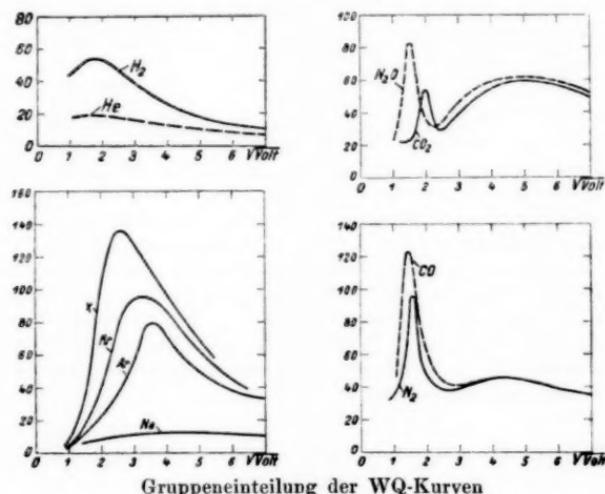
2) E. Brüche, Ann. d. Phys. **83**, S. 1065. 1927. Im folgenden zitiert als WQ u. MB I.

3) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, S. 513. 1921; **66**, S. 546. 1921.

4) E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, S. 537. 1926; **82**, S. 25. 1927; **82**, S. 912. 1927.

5) Von jetzt ab in Abkürzung: WQ u. MB.

Einteilung in verschiedene Gruppen allein nach Kurvenähnlichkeit nahe. Ich unterschied eine  $N_2$ -, eine  $CO_2$ -, eine Edelgas- und später<sup>1)</sup> noch eine  $H_2$ -Gruppe, wie es Fig. 1 veranschaulicht. Bei dieser Gruppeneinteilung zeigte sich, daß von den auf diese Weise vereinigten Gasen auch sonst Ähnlichkeiten in den Eigenschaften und Ähnlichkeiten im Bau ihrer Moleköl bekannt waren. Die Ähnlichkeiten im Bau bezogen sich entweder auf durchgehend ähnlichen Bau der Moleküle ( $N=N$ ,  $C=O$ ) oder



Gruppeneinteilung der WQ-Kurven

Fig. 1

nur auf ähnlichen Bau der *Außenschale* ( $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $X$ , die sämtlich durch die Achterschale abgeschlossen sind).

Weiterhin war die Tatsache augenfällig, daß die Mitglieder der einzelnen Gruppen gleiche Anzahl von „Außenelektronen“<sup>2)</sup> hatten, wie es Tab. 1 angibt. Diese Feststellung hat keine Ausnahme unter dem bisherigen Material, so daß die Vermutung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit nahelag.

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. **84**, S. 279, bes. S. 290. 1927.

2) Unter „Außenelektronen“ wird das gleiche verstanden, wie in der Atomchemie. Es ist das bei Atomen die außerhalb der letzten abgeschlossenen Schale noch vorhandene Zahl der Elektronen (z. B. Ar: 0 bzw. 8; Na: 1; C: 4), bei Molekülen die Summe der so definierten Atom-Außenelektronen, die die Atome vor Eingehen der Verbindung hatten (z. B. NaCl: 8,  $N_2$ : 10,  $CO_2$ : 16).

Durch die experimentellen Kurven war ich demnach auf eine Reihe von Zusammenhängen bzw. Vermutungen geführt worden. Diese lassen sich in drei Sätzen über die Kurvenähnlichkeit derart fassen, daß der nächste den vorhergehenden als Spezialfall enthält, wobei naturgemäß dieser in den drei Sätzen fortschreitenden Verallgemeinerung der Aussagen eine geringer werdende Kurvenähnlichkeit entspricht. Die drei Sätze lauten:

1. Es ist eine bis zur Übereinstimmung gehende Ähnlichkeit der WQ-Kurven vorhanden, wenn die Moleküle in ihrem ganzen Aufbau sehr ähnlich sind. (Beispiele:  $N_2$ -CO;  $CO_2$ - $N_2O$ ).

2. Es ist eine Ähnlichkeit der WQ-Kurven, die sich in gleichem Kurventyp ausprägt, vorhanden, wenn die Moleküle an der Außenschale ähnlich gebaut sind, d. h. wenn sie gleiche Anzahl und Anordnung der Außenelektronen haben (Beispiel: Ne-Ar-Kr-X;  $H_2$ -He).

3. Es ist gleicher Kurventyp der WQ-Kurven vorhanden, wenn die Moleküle gleiche Anzahl von Außenelektronen haben (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1  
Gruppeneinteilung und Außenelektronenzahl

Gruppe	Außen-elektronenzahl	Zugehörige Gase
$H_2$	2	$H_2$ -He
Ar	8	Ne-Ar-Kr-X
$N_2$	10	$N_2$ -CO
$CO_2$	16	$CO_2$ - $N_2O$

Satz 1, der in dem Grenzfall identisch gebauter Molekel zur Selbstverständlichkeit wird, und der nur an speziellen Molekelpaaren ( $N_2$ -CO) untersuchbar ist, scheint mir durch das bisherige Material vollständig sichergestellt zu sein.

Satz 2, der sich praktisch allein auf die Kurvenähnlichkeit in der Edelgasreihe stützt, ließe sich an weiteren Vertikalreihen des periodischen Systems prüfen. Es kämen die Atomreihen: Na-K-Rb-Cs; Zn-Cd-Hg und die Allgemeineres aussagenden Molekellreihen:  $Cl_2$ - $Br_2$ - $I_2$ ;  $H_2O$ - $H_2S$  in Frage. Doch scheint mir auch dieser Satz durch das — wenn auch spärliche — Material genügend sichergestellt zu sein, als daß eine weitere Belegung nicht zurückgestellt werden könnte.

Feststellung 3 ist, wie bereits ausgeführt, nur eine Vermutung, die noch auf ihre Allgemeingültigkeit geprüft werden muß. Zu dieser Prüfung kämen, im Gegensatz zu 2, besonders Verbindungen von *Horizontalreihen* des periodischen Systems in Betracht, z. B.  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{PH}_3-\text{SiH}_4$ ;  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4$ . Alle diese Verbindungen haben — man vergleiche das periodische System — die gleiche Anzahl von acht Außenelektronen, welche nach der einfachsten Anschauung eine „Achterschale“ im Kosselschen Sinne bilden.

Tabelle 2  
Periodisches System

Die experimentelle Klarstellung dieser letzten Frage nach der Bedeutung der Außenelektronenzahl muß, wie ich es schon in WQ und MB I<sup>1)</sup> ausführte, der nächste Schritt auf dem eingeschlagenen Wege sein. Ich habe daher die experimentell relativ leicht zugängliche Pseudoedelgasreihe Ne-HF-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub> untersucht, indem ich die fehlenden Kurven von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> festlegte. Über die Festlegung dieser Kurven, die damit mögliche Beantwortung obiger Frage und die weiteren Feststellungen und Folgerungen verschiedener Art soll diese Arbeit berichten.

## I. Probleme der Hydriduntersuchung

## 1. Sonderstellung der Hydride

Im Gegensatz zu meiner ersten Untersuchung über das Thema WQ u. MB, die zu nicht vorauszusehenden Resultaten führte, handelt es sich hier um bestimmte Fragen, die durch die Untersuchung der Hydridreihe beantwortet werden sollen.

1) WQ u. MB I, S. 1126.

Diese Fragen kennenzulernen, scheint vor Mitteilung des experimentellen Materials angebracht. Das setzt jedoch eine gewisse Vertrautheit mit der Kenntnis von den flüchtigen Hydriden voraus.

So ist dieses Kapitel als eine ungewöhnlich lange Einführung entstanden, die sich der Kenner durch Überschlagen des ersten Abschnittes verkürzen mag.

Tabelle 3  
Hydridtabelle

	4 $\text{CH}_4$	5 $\text{NH}_3$	6 $\text{OH}_2$	7 $\text{FH}$	8 $\text{Ne}$
Außenelektronenzahl	$4 + 4 = 8$	$5 + 3 + 8$	$6 + 2 = 8$	$7 + 1 = 8$	8
Molekulargewicht	16,0	17,0	18,0	19,0	20,2
Strichschema	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ne} \end{array}$
Punktschema nach Lewis	$\begin{array}{c} \text{H} \\    \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ :: \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{F}}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{Ne}}: \end{array}$

In der dem periodischen System nachgebildeten Tab. 3 sind die interessierenden Hydride eingetragen. Man erkennt — da die darüber stehende Zahl der Vertikalreihe zugleich die Außenelektronenzahl des betreffenden Elementes angibt — daß alle diese Gase *acht Außenelektronen* und *zehn Elektronen insgesamt* besitzen, und daß ihre *Molekulargewichte* einen um Eins fortschreitenden Gang zeigen müssen.

Diese einfachen, aus der Stellung im periodischen System resultierenden Gesetzmäßigkeiten drücken sich in entsprechender Weise durch die chemischen Valenzen, die von C bis F von 4 bis 1 fallen, die chemischen *Strichschemata* und *Lewis'schen Punktschemata*<sup>1)</sup> aus, bei denen bekanntlich die Punkte die Außenelektronen andeuten.

1) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, S. 762, 1916 und weitere Arbeiten, die in der Monographie zusammengefaßt sind: G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle (deutsch Vieweg und Sohn, 1927).

Die zuletzt angegebenen Lewisschen Punktschemata zeigen recht anschaulich das bei diesen Molekülen in gleichartiger Weise auftretende „Elektronendoublett“ und „Elektronenoktett“. Sie enthalten insofern mehr als die Strichschemata, als sie die Aussage machen, daß jeder H-Kern durch *zwei* Elektronen gebunden wird. — Ähnlich wie Lewis und Kossel<sup>1)</sup> nimmt auch Langmuir<sup>2)</sup> an, daß die von den Wasserstoffatomen herrührenden Elektronen zur Auffüllung der Achterschale benutzt werden, so daß ein dem Neon ähnliches Gebilde entsteht<sup>3)</sup>. Diese Kosselsche Annahme der rein heteropolaren *Bindung*, beruhend auf den elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräften der Ionen, ist heute fraglich geworden. Hückel<sup>4)</sup> hat darauf hingewiesen, daß es weder berechtigt ist, von heteropolarer Bindung (abgeschlossene Elektronensysteme, Ionen), noch von homöopolarer Bindung (gemeinsame Elektronen) zu sprechen, da der Wasserstoffkern besondere Bindungsverhältnisse bedingt. Er ist kein Ion mit einer Elektronenhülle, sondern eine isolierte punktförmige positive Ladung. Damit hat er die Möglichkeit, sich dem Elektronensystem eines Atoms mehr als irgendein Ion zu nähern. Nach experimentellem Material wurde von Knorr<sup>5)</sup> geschlossen, daß der H-Kern tatsächlich in die Elektronenhüllen eindringt und in seiner Wirkung nach außen abgeschirmt wird.

Die Verwandtschaft in der ganzen Reihe prägt sich in den *physikalischen Eigenschaften* aus. Sie ist anschaulich dargestellt in Grimms<sup>6)</sup> *Hydridverschiebungssatz*, der nicht nur die Beziehungen zwischen den hier speziell interessierenden Hydriden, sondern zwischen sämtlichen flüchtigen Hydriden zusammenfaßt. Er ist in Tab. 4 wiedergegeben und sagt für unseren Fall aus, daß die durch Aufnahme von Wasserstoffatomen entstandenen (in der Tabelle untereinanderstehenden) Komplexe FH, OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> sich wie Pseudoatome des

1) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, S. 229. 1916.

2) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, S. 866. 1919 und folgende Arbeiten.

3) Er versucht diese Grundanschauungen in bestimmtere Form zu bringen, indem er Modelle zeichnet, so z. B. für H<sub>2</sub>O a. a. O. S. 893.

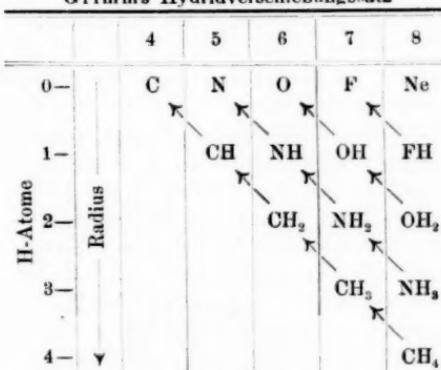
4) W. Hückel, Ztschr. f. Elektrochem. **27**, S. 305. 1921.

5) C. O. Knorr, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **129**, S. 109. 1923.

6) H. G. Grimm, Ztschr. f. Elektrochem. **31**, S. 474. 1925; vgl. auch Handb. d. Physik **24**, S. 511. 1927.

Ne verhalten, daß sie „verwandte Züge mit den Edelgasen“ zeigen. Dabei definiert Grimm diejenigen Atome und Pseudoatome als ähnlich, die auf andere, in die Nähe gebrachte Atome eine ähnliche Feldwirkung ausüben. Als Kennzeichen ähnlicher Feldwirkung benutzt er solche physikalischen Daten

Tabelle 4  
Grimms Hydridverschiebungssatz



(Molrefraktion, van der Waals Volumenkorrektur, gaskinetischer Durchmesser usw.), auf die Dipolmomente nicht von Einfluß sind. Er kann an Hand dieser Daten zeigen, daß von Ne zu  $\text{CH}_4$  ein ähnlicher Gang in der Eigenschaft auftritt, wie z. B. in der Edelgasreihe von Ne zu X.

An speziellen Vorstellungen über den Bau der einzelnen Molekülen besteht leider noch nichts Definitives. So viel scheint sichergestellt, daß zwischen Ne und  $\text{CH}_4$  einerseits und HF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  andererseits ein wesentlicher Unterschied in der ganzen Art des Baues besteht. Ne und  $\text{CH}_4$  sind vollständig symmetrisch gebaut, während HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  infolge der Deformation der Elektronenhülle durch die eingetretenen H-Kerne stark unsymmetrisch sind. Zum Ausdruck kommt dieser Unterschied in den Dipolwerten, welche für die symmetrischen Molekülen Null, für die unsymmetrischen dagegen einen relativ großen Wert haben.

Für das Ne-Atom besteht das bekannte Bohrsche Modell, das die Symmetrie zum Ausdruck bringt. Ebenso hat man für das  $\text{CH}_4$ -Moleköl unter diesem Gesichtspunkte Modelle entwickelt, auf die jedoch erst in Kap. 10 eingegangen werden

soll. Unter den unsymmetrischen Molekülen interessiert uns besonders  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ . Für beide sind u. a. von Hund<sup>1)</sup> modelltheoretische Überlegungen angestellt worden. Hund führt die Frage nach der Gestalt dieser Moleküle zurück auf die Frage nach den stabilen Gleichgewichtslagen eines Systems elektrisch geladener Punkte. Für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel erhält er durch seine Überlegungen die Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks  $\text{H} \diagup \text{O} \diagdown \text{H}$ , im Gegensatz zu der symmetrischen Stab-anordnung<sup>2)</sup>  $\text{H}—\text{O}—\text{H}$ , die das elektrische Moment nicht wiedergibt, und der unsymmetrischen Stab-anordnung<sup>3)</sup>  $\text{H}—\text{O}—\text{H}$ , bei der die Deutung des Bandenspektrums Schwierigkeiten bereitet. Für die  $\text{NH}_3$ -Molekel kommt Hund zu dem Schluß, daß das N-Ion an der Spitze eines Tetraeders mit drei gleichen Seitenflächen angeordnet ist, während an den Ecken der Grundfläche die drei H-Kerne sitzen. Diese beiden Modelle für das  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{NH}_3$ -Molekel geben die Dipol- und Trägheitsmomente sowie die Dissoziationsarbeiten usw. prinzipiell richtig wieder.<sup>4)</sup>

Fassen wir das für vorliegende Arbeit Wichtigste unseres Überblicks über die Kenntnis der Hydride wie folgt zusammen: Die Moleküle  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}$  haben gleiche Anzahl von Außenelektronen. Sie lassen sich als Pseudoatome des Ne, also als Pseudo-*Edelgase* auffassen. In ihrer Reihe besteht ein Gang der Größe und den Eigenschaften nach, abgesehen von solchen Eigenschaften, die von der Dipolgröße beeinflußt werden. Starke Dipole sind die unsymmetrischen Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}$ , während  $\text{CH}_4$  ebenso symmetrisch wie Ne und die übrigen Edelgase gebaut ist.<sup>5)</sup>

## 2. Experimentell zu lösende Fragen

Betrachten wir jetzt die Hydridreihe:  $\text{CH}_4$ — $\text{NH}_3$ — $\text{OH}_2$ — $\text{FH}$ —Ne unter dem Gesichtspunkte der Eignung als Untersuchungsobjekt. Dazu ist in Fig. 2 ein Ausschnitt aus einer dem periodischen System nachgebildeten Tabelle gezeichnet, in der an den entsprechenden Stellen die Stoffe der Hydrid- und die der Edelgasreihe eingetragen sind. Die beiden Reihen über-

1) F. Hund, Ztschr. f. Phys. **31**, S. 81. 1925; **32**, S. 1. 1925.

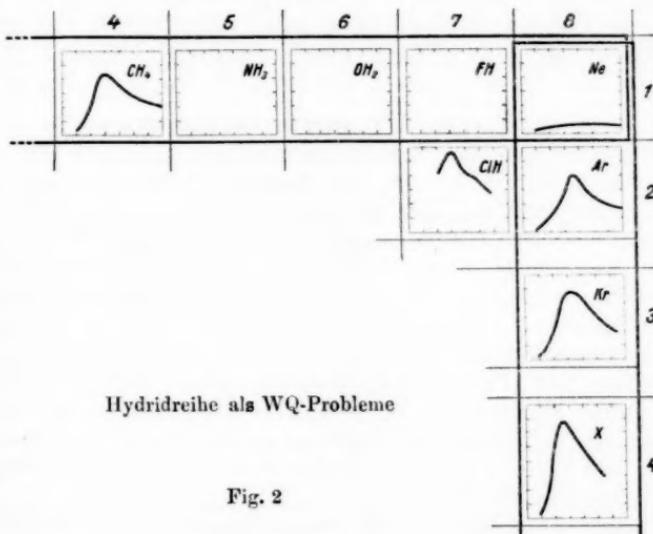
2) Z. B. W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, S. 270. 1916.

3) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **26**, S. 196. 1924.

4) Weitere Literatur über Modellbetrachtungen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  vgl. V. Henri, Structure des molécules. Paris 1925.

5) Über eine Anisotropie der  $\text{CH}_4$ -Molekel vgl. Henri a.a.O. S. 21—22.

lappen sich beim Ne. In das jedem Gase durch die Tabelle zugeordnete Fach ist die entsprechende WQ-Kurve eingezeichnet. Während die Edelgasreihe vollständig ist, fehlen in der Pseudoedelgasreihe die Kurven von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  und FH, die bisher nicht gemessen sind. Die Schließung dieser Lücke ist die experimentelle Aufgabe vorliegender Untersuchung.



Aus der Figur sehen wir, daß alle eingetragenen Kurven dieser Gase mit acht Außenelektronen — auch die dazugezeichnete Kurve von HCl — einen ähnlichen Charakter mit *einem* im allgemeinen breiten, ausgeprägten Maximum und einem starken Abfall zu kleinen Geschwindigkeiten haben. Es liegt daher die Vermutung nicht allzu fern, daß auch die bisher unbekannten Kurven von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  und FH einen entsprechenden Verlauf zeigen, derart, daß eine Entwicklung der Kurven von Ne zu  $\text{CH}_4$  auftritt in dem Sinne einer Vergrößerung der Absoluthöhe und einer verschärften Ausprägung des Maximums. Die Nachprüfung dieser Vermutung durch das experimentelle Material wird folgende drei Fragen, die den molekulartheoretischen Inhalt vorliegender Arbeit darstellen, beantworten lassen:

1. Ist die Zahl der Außenelektronen für den Kurventyp allein maßgebend? (Ja, als Antwort, wenn die neuen Kurven ebenfalls den Ar-Typ haben.)

2. Passen sich die WQ-Kurven dem Gange der Eigenschaften in der Hydridreihe (entsprechend dem Hydridverschiebungssatz) an? (Ja, als Antwort, wenn die oben skizzierte Kurventwicklung bei gleichem Kurventyp vorhanden ist.)

3. Bedeutet die Kurvenähnlichkeit zwischen  $CH_4$  und den schweren Edelgasen Ähnlichkeiten im Bau der Moleküle? (Ja, als Antwort, wenn die neuen Kurven nicht den Ar-Typ haben.)

## II. Experimentelle Einzelheiten der Durchführung<sup>1)</sup>

Bei meinen bisherigen WQ-Untersuchungen hatte ich es mit Gasen zu tun, die auch bei den tiefen Kühltemperaturen, wie sie zur Befreiung der Apparatur von Fett- und Quecksilberdämpfen notwendig waren, einen hohen Satt-Dampfdruck hatten und das Boyle-Mariottesche Gesetz praktisch erfüllten. Anders wurde es bei den Dämpfen  $NH_3$  und besonders  $H_2O$ . Der Dampfdruck von  $HN_3$  beträgt z. B. bei  $-140^\circ C$  (Petroläther-Schmelze) nur noch rund  $10^{-2}$  mm, während  $H_2O$  diesen niedrigen Dampfdruck sogar schon bei rund  $-60^\circ C$  erreicht. Während weiterhin bei den bisher untersuchten Gasen eine einmal in die Apparatur eingelassene Gasmenge ihren Druck nach der Verteilung nicht mehr änderte, zeigte sich bei  $NH_3$  und  $H_2O$  eine Druckabnahme.

Diese Eigentümlichkeiten der zu untersuchenden Dämpfe bedeuteten für die Durchführung der Messungen wesentliche Erschwerungen, nämlich:

a) Verwendung strömenden Dampfes an Stelle stehenden Gases unter Fortlassung jeglicher Kühlung;

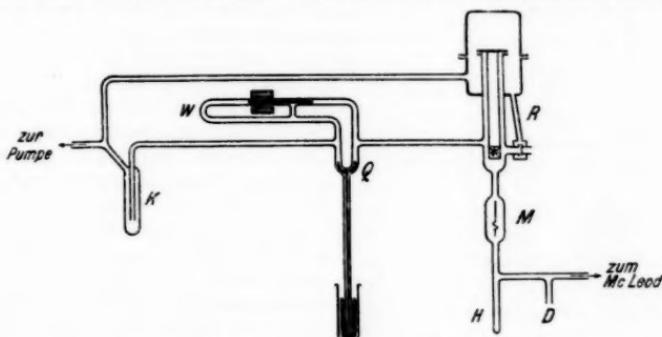
b) Druckmessung (speziell bei Wasserdampf) mit einem Totaldruckmanometer.

---

1) Dieses kleingedruckte Kapitel enthält die versuchstechnischen Einzelheiten und kann daher von einem Leser, dem es nur auf die Resultate ankommt, überschlagen werden. Ich glaube indessen solche Einzelheiten, im besonderen hier diejenigen vakuumtechnischer Natur keinesfalls übergehen zu sollen, da nur so dem Leser die Möglichkeit gegeben wird, sich selbst ein Urteil darüber zu bilden, ob die Untersuchung mit genügender Sorgfalt durchgeführt ist. Es hat sich gezeigt, daß besonders bei WQ-Untersuchungen leicht fehlerhafte Resultate auftreten können, wofür man eine zu wenig sorgfältige Untersuchung verantwortlich machen wird. Natürlich soll damit nicht gesagt sein, daß nicht auch bei noch so sorgfältiger Durchführung gewisse Fehlermöglichkeiten verbleiben, die gerade bei  $H_2O$ -Dampf nicht gering sind.

### 3. Strömungsapparatur

*Verschwinden der Dämpfe in der Apparatur.* Beim erstmaligen Einlaß von  $\text{NH}_3$  in die ausgepumpte und dann abgeschlossene Meßapparatur zeigte sich eine unerwartete Eigentümlichkeit des Dampfes. Der zuerst gemessene Druck sank nämlich in wenigen Minuten wieder auf Null. Schon früher einmal war bei meinen Messungen an HCl ein ähnliches Verschwinden des Dampfes aufgetreten, wenn auch bei weitem nicht in so ausgeprägtem Maße. Während damals „der Druck in 15 Minuten oft bis auf 10 Proz.“<sup>1)</sup> sank, trat jetzt eine Druckerniedrigung in 5 Minuten bis auf 1 Proz. und zwar auch ohne Kühlung ein.<sup>2)</sup> Bei der HCl-Arbeit hatte ich die übliche Meßart mit stehendem Gas beibehalten und die



Schema des Vakuumaufbaus

Fig. 3

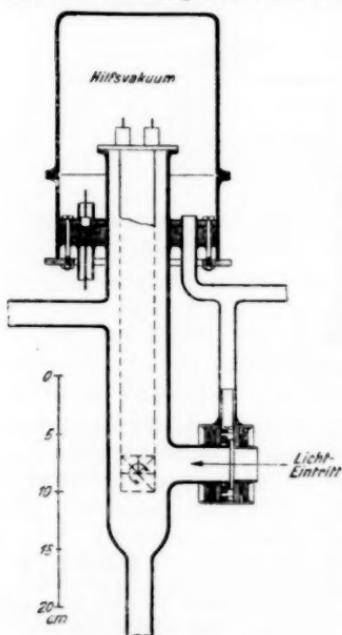
Druckerniedrigung durch Ansetzen eines großen Zusatzvolumens von 60 Liter verringert. Dieses primitive Hilfsmittel hätte bei  $\text{NH}_3$  kaum zum Ziel geführt. Als besseren Weg wählte ich die Messung in strömendem Gas, die dann auch bei  $\text{H}_2\text{O}$  angewandt wurde.

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**, S. 29. 1927.

2) Eine Kühlung mit flüssiger Luft war insofern von gewissem Einfluß, als sie durch Kondensieren des  $\text{NH}_3$  das Verschwinden beschleunigte. Wurde, nachdem der Druck unmerklich klein geworden war, die Kühlung entfernt, so stieg der Druck wieder, um dann abermals auf Null abzufallen.

3) Zur Aufklärung dieser Erscheinung trug eine weitere Beobachtung bei. Sie deutete darauf hin, daß es sich um eine Adsorptionserscheinung, weniger um eine chemische Bindung des  $\text{NH}_3$  handelte. Bei Abschluß der Messungen, die einige Wochen in Anspruch genommen hatten, und während deren ungefähr 200 ccm  $\text{NH}_3$  (bei 760 mm gemessen) durch die Apparatur gegangen waren, trat das Verschwinden ohne Kühlung nur noch bei sehr großen eingesetzten Gasmengen und dann auch nur sehr langsam auf. Es zeigte sich weiterhin, daß die Apparatur nunmehr derart gesättigt war, daß sie nach vollständigem Leerpumpen einen kondensierbaren Dampf in großen Mengen abgab. In diesem Dampf wird man wohl das früher angelagerte  $\text{NH}_3$  zu vermuten haben.

*Allgemeine Anordnung der Strömungsapparatur.* Bei dem Aufbau der Dampfströmungsapparatur war entsprechend auf die Erfordernisse einer WQ-Untersuchung Rücksicht genommen worden. Den allgemeinen Aufbau zeigt schematisch Fig. 3. Der Dampf kam von der Dampfeinlaßvorrichtung  $D$ , wobei seine Einlaßgeschwindigkeit in gewissen Grenzen gewählt werden konnte. Er strömte an den Ansatzröhren des Mc Leods und einer Hilfskühlung  $H$  vorbei durch 15 mm weite Röhren in ein 40-mm-Rohr, in dem sich ein Totaldruckmanometer  $M$  befand (vgl. später). Durch ein weites Verbindungsrohr gelangte der Dampf dann in das Versuchsrohr  $R$ . Von hier aus führte der direkte Weg über den Quecksilberhahn  $Q$  bzw. den Strömungswiderstand  $W$  zu einer Flüssigen-Luft-Kühlung  $K$ , die zusammen mit der dann folgenden Quarzdiffusionspumpe bei  $K$  den Druck auf Null hielt.



Das Apparaturrohr  
Fig. 4

*Vermeidung von Kittstellen im Hochvakuum.* Besonderer Wert war bei der ganzen Anordnung darauf gelegt worden, daß der zu untersuchende Dampf möglichst wenig mit Metallen und Kittten in Berührung kam, was durch die in Fig. 4 skizzierte Anordnung im wesentlichen erreicht war. Versuchsaapparatur und Quarzplatte waren nicht durch Kitten, sondern unter Verwendung eines besonderen Hilfsvakuums mit dem Versuchsrohr verbunden worden. Der Abschluß wurde dabei durch ungefettete Planschlitte erzielt, zwischen die noch besondere Dichtungsringe gelegt waren. Diese Dichtungsringe, die den Abschluß zwischen Meß- und Hilfsvakuum wesentlich verbesserten, bestanden aus je zwei sehr dünnen Ringen von Bleifolie, die aufeinandergelegt und an der Innenseite miteinander verschweißt waren. In diesen so entstandenen, von außen zugänglichen Hohrring

war etwas Pizein gebracht. Der erwärmte Doppelring wurde zwischen die beiden Planflächen, deren Dichtung erzielt werden sollte, gelegt. Beim Aufpressen der Planflächen aufeinander verteile sich das plastische Pizein und die beiden Bleiflächen des Doppelringes schmiegen sich den Planflächen an. Auf diese, nach langem Probieren als zweckmäßig erkannte Weise konnte eine sehr weitgehende Abdichtung zwischen Meß- und Hilfsvakuum erzielt werden, ohne daß eine grobe Verschmutzung des Meßvakuum mit Pizein oder Fettdämpfen zu befürchten war.

*Der Strömungswiderstand  $W$  und seine Wirkung.* Der Strömungswiderstand  $W$  bestand aus einem Quecksilberhahn  $Q$  (vgl. Fig. 3), an dessen beiden Schenkeln zwei 8-mm-Rohre angesetzt waren, deren oberes dann in ein 12-mm-Rohr überging. In diesem Rohr ließ sich magnetisch ein zweites beiderseitig geschlossenes Glasrohr verschieben, das mit sehr geringem Spielraum in das weitere Rohr paßte. Der Widerstand dieses Röhrensystems war durch teilweise bzw. vollständiges Schließen des Quecksilberhahnes und durch Verschieben des beweglichen Kerns in gewissen Grenzen wählbar. Für die Extremstellungen erhielt ich bei einem bestimmten konstanten  $\text{NH}_3$ -Zustrom Drucke von 30 bzw.  $200 \cdot 10^{-4}$  mm in der Apparatur.

*Dampfeinlaß in die Apparatur.* Für den Dampfeinlaß in die Apparatur mußte für  $\text{NH}_3$  eine andere Einrichtung angewandt werden als für  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend den sehr verschiedenen großen Dampfdrucken (bei  $20^\circ \text{C}$  hat  $\text{NH}_3$  8,5 at,  $\text{H}_2\text{O}$  18 mm = 0,02 at).

Für Ammoniak konnte die von mir bei meinen bisherigen Untersuchungen angewandte Anordnung<sup>1)</sup> mit Prytzverschluß beibehalten werden.

Für Wasserdampf wurde eine Kombination von Quecksilberhähnen und einem Reduzerventil für größere Druckunterschiede<sup>2)</sup> benutzt. Es war auf diese Weise möglich, den Wasserdampf aus einem Vorratsgefäß unter geeignetem Druck in die Apparatur strömen zu lassen. Mit Hilfe dieses Reduzerventils konnte der Dampfdruck in der Apparatur von  $10^{-3}$  mm (Ventil ganz geschlossen) bis  $10^{-1}$  mm (Ventil ganz geöffnet) verändert werden.<sup>3)</sup>

*Schnelligkeit der Druckeinstellung.* Für die Genauigkeit der WQ-Werte ist, wie ich es früher<sup>4)</sup> auseinandergesetzt habe, von großer Wichtigkeit, daß Vakuum- und Gasmessung schnell aufeinanderfolgen. Die zwischen den beiden Meßperioden liegende Zeitspanne ist notwendig, um nach Gas einlaß Konstanz des Drucks in der Apparatur abzuwarten. Für Messungen in stehendem Gas beträgt sie, wie ich es unter Benutzung der Meßapparatur als trägeheitsfreies Manometer feststellen konnte<sup>4)</sup>, rund zwei Minuten.

Wie groß wird diese Wartezeit nun bei Verwendung strömenden Gases sein? D. h. in welcher Zeit stellt sich der stationäre Strömungszustand nach irgendeiner Änderung der sekundlichen Zustrommenge ein? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die entsprechenden Versuche in genau gleicher Weise wie früher beim stehenden Gas ausgeführt. Ein Beispiel ist in Fig. 5 dargestellt. Bei dauerndem Pumpen und Kühlen auf der einen Seite der Apparatur (vgl. Fig. 3) wurde auf der entgegengesetzten Seite fünf Minuten  $\text{NH}_3$ -Dampf eingelassen, danach fünf Minuten ausgepumpt, wieder fünf Minuten eingelassen usw. Das Kurvenbild zeigt

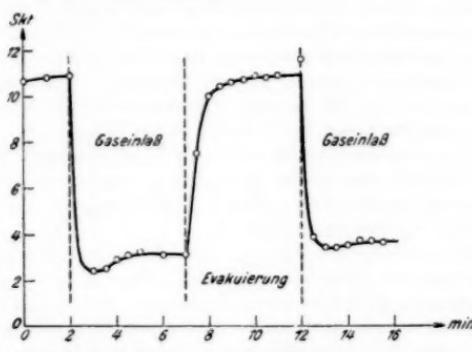
1) E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, S. 547. 1926.

2) E. Brüche, Ztschr. f. techn. Phys. **8**, S. 12. 1927.

3) Die Einrichtung erwies sich gegenüber Temperaturänderung sehr empfindlich. Kurzes Anwärmen des Wasservorrats mit der Hand bewirkte Drucksteigerung auf das Mehrfache. Selbst geringe Änderungen der Zimmertemperatur wirkten sich aus: Apparaturdruck  $6 \cdot 10^{-3}$  mm bei  $19,5^\circ \text{C}$  und  $4 \cdot 10^{-3}$  mm bei  $23,5^\circ \text{C}$ ,

4) WQ und MB I, S. 1077.

die überraschend schnelle Einstellung des Druckgleichgewichtes von etwa  $60 \cdot 10^{-3}$  mm, bzw. die schnelle Evakuierung. Es ergeben sich so bei  $\text{NH}_3$  und in gleicher Weise bei  $\text{H}_2\text{O}$  Wartezeiten von 1,5 Minuten für die Gasmessung bzw. für die Evakuierung.



Druckeinstellung in der Strömungsapparatur

Fig. 5

*Kein Einfluß der fortgelassenen Kühlung.* Bei den Messungen mußte ich — wie schon erwähnt — jegliches Ausfrieren von Fett- und Quecksilberdämpfern vermeiden. Es ist nun die Frage zu untersuchen, ob das Vorhandensein eines Residuums großen Drucks nicht auf die erhaltenen WQ-Werte von Einfluß ist. Theoretisch (man sieht das sogleich, wenn man das Absorptionsgesetz hinschreibt) soll das nicht der Fall sein, denn ein konstanter Dampfdrückstand bewirkt nur eine im Vakuum und im Gase gleichmäßige Verringerung der Elektronenintensität. Eine Nachprüfung dieser Folgerung aus dem Exponentialgesetz schien aber auf jeden Fall angebracht, da Nebeneinflüsse, z. B. Änderungen des Dampfdruckes während der Messung, die erhaltenen WQ-Werte fälschen könnten. Zu dieser Prüfung wurden in Argon bei drei Geschwindigkeiten eine Reihe von Ein-Käfig-Messungen bei Kühlung mit flüssiger Luft und ohne jede Kühlung ausgeführt. Die Mittelwerte von je vier Einzelwerten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Vergleich von Argonmessungen (Einkäfigpunkte) mit und ohne Kühlung durch flüssige Luft

Geschwindigkeit in $\text{V/Volt}$	2,4	3,4	6,0
WQ mit Kühlung . . . . .	30,9	71,6	41,3
WQ ohne Kühlung . . . . .	30,9	70,3	39,7

Es zeigt sich, daß die erwartete Übereinstimmung praktisch vorhanden ist.

Wenn somit direkte Fehler durch das Fortlassen der Kühlung nicht entstanden sind, so wurde doch die Messung, besonders bei kleinen Geschwindigkeiten, wesentlich erschwert, da die zur Verfügung stehende Elektronenintensität schon beim Gasdruck Null nur einem Bruchteil der gewohnten Menge betrug. Das hatte weiter zur Folge, daß die Grenze quantitativer Messungen sich von  $1 \sqrt{\text{Volt}}$  bis ungefähr  $2 \sqrt{\text{Volt}}$  verschob. Es gelang so auch nur mit großer Mühe, etwas über den Kurvenverlauf unter  $2 \sqrt{\text{Volt}}$  Geschwindigkeit auszusagen.

#### 4. Druckmessung

*Erfüllung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes.* Die verschiedenen Dampfdrucke von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bedingten auch bei der Druckmessung verschiedene Methoden.

Für Ammoniak schien das Boyle-Mariottesche Gesetz zuerst nicht erfüllt zu sein. Nachdem jedoch  $\text{NH}_3$ -Dampf einige Male in die Apparatur eingeführt worden war, trat die Gültigkeit ein und konnte dann stets wieder gezeigt werden. Das mögen die beiden in Tab. 6 wiedergegebenen Beispiele verdeutlichen, bei denen  $v$  das in den geschlossenen Kapillaren eines Kompressionsmanometers nach Mc Leod eingestellte Volumen und  $p$  die zugehörige Drucksäule in Millimetern bedeutet. Die Benutzung des Kompressionsmanometers konnte demnach bei  $\text{NH}_3$  beibehalten werden.

Tabelle 6

Erfüllung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes durch  $\text{NH}_3$ -Dampf

Beispiel I			Beispiel II		
$v$	$p$	$p \cdot v$	$v$	$p$	$p \cdot v$
4	37,0	148	4	45,0	180
3,5	43,8	153,5	3,5	51,8	181,3
3	51,0	153	3	55,6	166,8
2,5	61,8	154,5	2,5	70,0	175
2	75,3	150,6	2	88,5	177
		152			176

Für Wasserdampf war die bequeme Druckmessung mittels Kompressionsmanometer natürlich von vornherein unmöglich. Ich benutzte ein früher<sup>1)</sup> von mir angegebenes Totaldruckmanometer, das Flächenmanometer. Dieses Instrument, das metallische Teile und sonstige Dampfquellen vermeidet, wurde damals mit im Hinblick auf WQ-Untersuchungen an Dämpfen entwickelt und findet hier seine erste praktische Anwendung.

*Prinzip und Formel des Flächenmanometers.* Das Flächenmanometer beruht auf der Hinderung, die ein in einem Gasraum bewegter Körper erfährt und die vom Druck des Gases abhängig ist. Ausgebildet ist das Instrument als eine leichte Quarzfläche, die an Quarzbändern aufgehängt

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. **79**, S. 695. 1926.

senkrecht zur Ebene ihrer Fläche schwingen kann. Beobachtet wird die Dämpfung an der Zeit, in der sich die Größe der Schwingungsamplitude auf einen bestimmten Bruchteil der ursprünglichen Größe — speziell den halben Wert — verringert hat. Für diese Größe, die Halbwertzeit genannt wird, ergab sich folgende Formel:

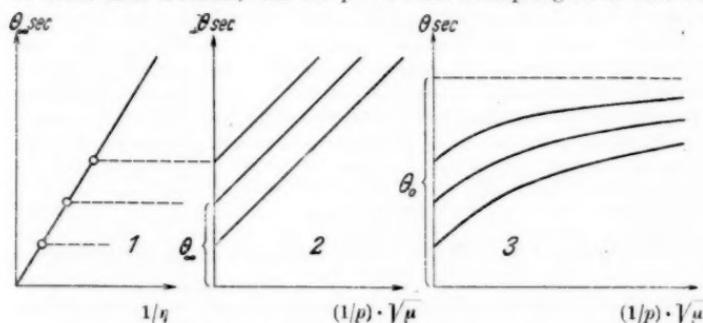
$$(1) \quad \Theta = \frac{1}{\frac{C}{p} \cdot V\mu + \frac{1}{\Theta_0 - \Theta_\infty}} + \Theta_\infty, \quad \Theta_\infty = \frac{D}{\eta}$$

$p$  = Druck,

$\mu$  = Molekulargewicht,  $\Theta$  = Halbwertzeit,

$\eta$  = Koeffizient der inneren Reibung,  $\Theta_0$  = Halbwertzeit bei  $p = 0$ ,  
 $C$  und  $D$  sind Apparatzkonstanten.  $\Theta_\infty$  = Halbwertzeit bei  $p = \infty$ ,

Denkt man allein an die Dämpfung der Bewegung durch das Gas, so sollte man erwarten, daß bei  $p = 0$  keine Dämpfung mehr auftritt,



Schematische Diagramme des Flächenmanometers

Fig. 6

d. h.  $\Theta_0 = \infty$  ist. Man findet jedoch  $\Theta_0$  endlich, wenn auch sehr groß. Das endliche  $\Theta_0$  bedeutet, daß das Instrument eine Eigendämpfung hat, bedingt durch die Biegung der Quarzfäden. Ist  $\Theta_0$  sehr groß, wie meist (z. B.  $\Theta_0 = 2500$  sec,  $\Theta_\infty = 5$  sec), so läßt sich Gleichung (1) vereinfachen zu:

$$(2) \quad \Theta = \frac{C}{p \cdot V\mu} + \Theta_\infty, \quad \Theta_\infty = \frac{D}{\eta}.$$

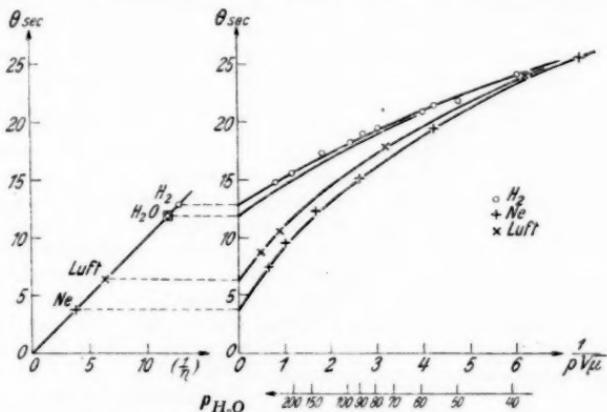
Bei Auftragung von  $\Theta$  über  $\frac{1}{p \cdot V\mu}$  erhält man also eine Schar von parallelen Geraden mit der gleichen Neigung  $C$ , wie es Fig. 6, Teilbild 2 zeigt. Für ihre verschiedenen Ordinatenabschnitte  $\Theta_\infty = \frac{D}{\eta}$  ergibt sich bei Auftragung über  $1/\eta$  ebenfalls eine Gerade mit  $D$  als Neigung, wozu man Teilbild 1 vergleiche.

Eine gewisse Deformation dieses Bildes tritt ein, wenn  $\Theta_0$  nicht mit Unendlich zu identifizieren ist, d. h., wenn die *genaue* Gleichung Gültigkeit

hat. In diesem Falle steigen die  $\Theta$ -Werte auch bei noch so kleinem Druck  $p$  (noch so großem  $[1/p]$ ) nicht über  $\Theta_0$ .

Aus der Geradenschar des Teilbildes 2 wird die Hyperbelnschar des Teilbildes 3 mit der gemeinsamen Asymptote im Abstande  $\Theta_0$ , aber den gleichen Ordinatenabschnitten (Teilbild 1).

*Flächenmanometer bei hohem Dampfdrückstand.* Wie wir sahen, war  $\Theta_0$  als Einfluß der Eigenreibung der Quarzbänder zu deuten. Dabei wurde angenommen, daß bei der experimentellen Bestimmung von  $\Theta_0$  der Druck tatsächlich Null sei. Diese Annahme ist indessen kaum erfüllt. Auch bei noch so gutem Pumpen, Kühlen usw. wird ein gewisser Dampfdrückstand vorhanden sein, der zwar mit den üblichen Mitteln nicht mehr meßbar



Praktische Diagramme des Flächenmanometers

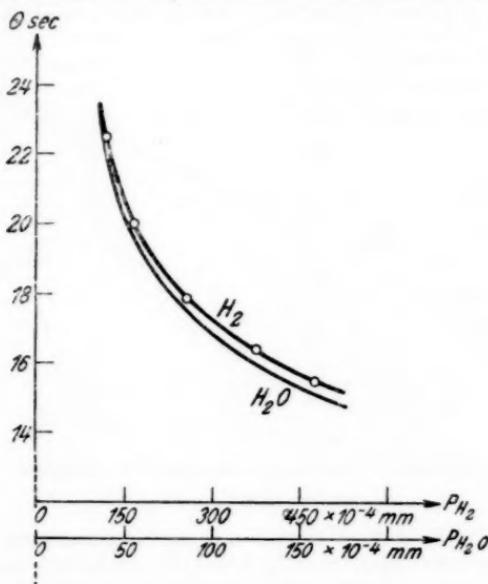
Fig. 7

ist, indessen auf die Schwingungen noch merkbar dämpfend wirkt. Es muß danach auch prinzipiell möglich sein, das Instrument bei größerem konstanten Dampfdrückstand, wie z. B. in unserem Falle beim Fortlassen jeglicher Kühlung in genau gleicher Weise ohne nähere Kenntnis des Dampfdrückstandes zu benutzen. Man bestimmt auch in diesem Falle einfach das der Fadenreibung und dem Dampfdrückstand entsprechende  $\Theta_0$  und benutzt nun das Instrument in gewohnter Weise.

*Eichung des Flächenmanometers für die Wasserdampfdruckmessung.* Die vorstehenden Überlegungen habe ich experimentell nachgeprüft, indem ich unter Fortlassung jeglicher Kühlung Eichkurven des Flächenmanometers aufgenommen habe. Die Kurven der zur Eichung benutzten Gase: H<sub>2</sub>, Ne, Luft zeigen, wie es Fig. 7 erkennen läßt, den erwarteten Verlauf und erfüllen auch in ihren Ordinatenabschnitten die lineare Abhängigkeit zwischen  $\theta_\infty$  und  $(1/\eta)$ . Damit ist nun das Instrument zur Druckmessung fremder Gase oder Dämpfe bereit, von denen nur Molekulargewicht  $\mu$  und Koeffizient der inneren Reibung  $\eta$  bekannt sein muß. Für Wasserdampf

ist  $\mu = 18$ , während man für  $\eta$  aus den sich gut zu einer Kurve zusammen-schließenden Literaturwerten<sup>1)</sup> für  $20^\circ \text{C}$  den Wert  $\eta = 975 \cdot 10^{-5}$  inter-polieren<sup>2)</sup> wird. Eintragung dieses Wertes in das linke Teilbild der Fig. 7 ergibt  $\Theta_\infty$ . Mit Hilfe dieses im rechten Teilbild den Ordinatenabschnitt der Wassereichkurve bildenden Wertes ist nun ihre Zeichnung der Wasser-dampf-Eichkurve leicht möglich. Die gestrichelt eingezeichnete Eichkurve liegt dicht unter der Wasserstoffkurve, wie es den ähnlichen  $\eta$ -Werten entspricht ( $H_2$ :  $\eta = 910 \cdot 10^{-5}$ ).

*Benutzung des Flächenmanometers für die Wasserdampfdruckmessung.*  
Bei der wirklichen Benutzung des Flächenmanometers zur Druckmessung .



$H_2O$ -Eichkurve des Flächenmanometers für den praktischen Gebrauch  
Fig. 8

des  $H_2O$ -Dampfes war zu berücksichtigen, daß eine Eichung, wie sie oben erläutert wurde, natürlich nur für einen ganz bestimmten Druck des Dampfdrückstandes Gültigkeit hat. Es konnte also auch nicht erwartet werden, daß diese Eichung nach einigen Stunden noch Gültigkeit hätte. Aus diesem Grunde wurden während der Versuche etwa stündlich vereinfachte Neueichungen des Instrumentes vorgenommen, die sich als durch-

1) Vgl. Landolt-Börnstein.

2) Der interpolierte Wert stimmt mit dem von A. Kundt und E. Warburg direkt gemessenen, Pogg. Ann. 155, S. 337. 525. 1875, 156, S. 177. 1875, genau überein.

aus notwendig erwiesen. Die Vereinfachungsmöglichkeit der Eichung war durch die nahe Lage der  $H_2$ - und der  $H_2O$ -Kurve gegeben. Es wurden in schneller Folge etwa fünf  $H_2$ -Punkte gemessen und danach die  $H_2O$ -Eichkurve gezeichnet. Fig. 8 zeigt ein solches praktisches Eichdiagramm, wie es bei den WQ-Messungen tatsächlich benutzt wurde. Aus Gründen der bequemeren Orientierung ist hier die übliche Auftragung von  $\Theta$  über  $p$  an Stelle über  $\frac{1}{p \cdot V\mu}$  gewählt.

*Richtige Druckmessung auch bei Strömung.* Infolge der Strömung des Gases bzw. Dampfes durch die gesamte Vakuumapparatur wird sich in den Rohrleitungen ein Druckgefälle einstellen. Der maßgebliche Druck im Meßkästchen wird daher prinzipiell auch nur dann richtig gemessen werden, wenn die Druckmessung unmittelbar daneben erfolgt. Eine Abweichung von dieser Forderung bedeutet einen Fehler in der Druckbestimmung. Wie groß dieser Fehler, dessen Kenntnis natürlich von großer Wichtigkeit für die Wertung der WQ-Messungen in unserem Falle ist, bei dem das Ansatzrohr des Mc Leod gegen den Gaseinlaß hin versetzt war, kann nur experimentell festgestellt werden. Die Vermutung der Geringfügigkeit des Unterschiedes infolge der Kürze und Weite des Verbindungsrohres wurde durch quantitative WQ-Messungen gestützt, die bei strömendem und stehendem Gas in  $CH_4$  (vgl. S. 21, 22) und in Ar ausgeführt wurden. Einen weiteren noch direkteren Beweis der praktischen Einflußlosigkeit ergab ein Vergleich der Angaben vom Kompressions- und Totaldruckmanometer, der bei stehendem und bei strömendem Gas durchgeführt wurde. Die Abweichungen zwischen zusammengehörigen Werten waren bei beiden Versuchsreihen gering; sie lagen stets innerhalb der Fehlergrenzen solcher Messungen, so daß ich eine Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers nicht vorgenommen habe.

### III. Unmittelbare experimentelle Ergebnisse<sup>1)</sup>

#### 5. Wirkungsquerschnittsmessung von $NH_3$

$NH_3$ -Gas. Es war ursprünglich geplant, sämtliche Messungen mit folgender Gasprobe durchzuführen, deren Reinheit durch die Kondensationsmöglichkeit mit flüssiger Luft und das schon beschriebene selbständige, restlose Verschwinden in der Apparatur sehr wahrscheinlich gemacht ist.

*Probe 1.* Entnahme des unreinen  $NH_3$  aus einer Bombe. Leiten über gebrannten Marmor zur Zerstörung der Amine. Trocknung über Natriumdraht. Kondensation in Kohlensäureschnee-Toluolgemisch. Fraktionierte Destillation (vgl. auch Moser<sup>2)</sup> S. 84, Methode III).

1) Bei den in diesem Kapitel mitgeteilten Messungen, soweit sie noch im Danziger Physikalischen Institut ausgeführt wurden, ist mir Hr. cand. phys. Meinel sehr behilflich gewesen, wofür ich Hrn. Meinel auch hier vielmals danke.

2) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart 1920.

Infolge des schnellen Gasverbrauchs durch die Strömungsmethode gingen die Vorräte vor Abschluß der Messungen zu Ende, so daß eine neue Probe hergestellt werden mußte.

*Probe 2.* Entnahme des unreinen  $\text{NH}_3$  aus einer Bombe. Leiten über Calciumoxyd und Natronkalk zur Wasserentziehung. Kondensation in Kohlensäureschnee-Toluolgemisch. Fraktionierte Destillation. — Analyse durch Absorption in verdünnter Schwefelsäure ergab einen unlöslichen Rest von weniger als  $\frac{1}{2}$  Prozent.

*Nachweis eines WQ-Maximums bei  $3\sqrt{V}\text{olt}$ .* Die Vermutung, daß das Maximum des  $\text{CH}_4$  bei rund  $3\sqrt{V}\text{olt}$  sich bei  $\text{NH}_3$  wiederfände, veranlaßte mich, die Messungen mit dem Versuch zu beginnen, dieses Maximum qualitativ nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden im Bereich des vermuteten Maximums eine Reihe von Ein-Käfig-Messungen ausgeführt. Der Druck,

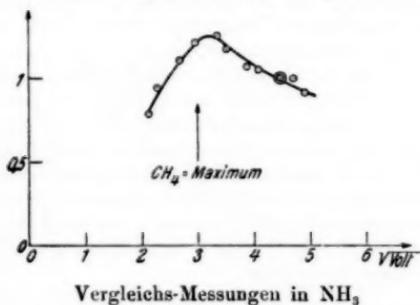


Fig. 9

der sich nach aufgehobener Unterbrechung der Gasströmung fast quantitativ wieder auf den ursprünglichen Wert einstellte, wurde zur Beschleunigung der Messungen nicht gemessen, dagegen wurde nach je drei Punkten zu einem Bezugspunkt zurückgemessen. Die auf diesen Bezugspunkt (○) reduzierten Einzelmessungen (◎) gibt Fig. 9 wieder. Sie läßt das bei  $\text{NH}_3$  vermutete Maximum zweifelsfrei erkennen.

*Quantitative Festlegung des Kurvenverlaufs bis  $2\sqrt{V}\text{olt}$ .* Nachdem durch die vorherigen Messungen ein Eindruck von der Gestalt der  $\text{NH}_3$ -Kurve gewonnen war, legte ich nun die Kurve auch quantitativ fest, wozu ich allein Zwei-Käfig-Messungen benutzte. Wegen der Verwendung strömenden Gases war es von vornherein bedenklich, die Elektronenintensitäten im Vakuum mit Intensitäten im Gase zu ver-

gleichen. Ich ging daher — ähnlich wie in meiner ersten Untersuchung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand — so vor, daß ich den WQ-Wert aus einer Reihe von Gasmessungen bestimmte. Dazu wurden die für verschiedene Drucke gemessenen Intensitätsquotienten beider Käfige als Logarithmen über dem Druck aufgetragen. Nach dem Exponentialgesetz ist dann eine Gerade zu erwarten, aus deren Neigung sich der WQ errechnet. Eine solche Gerade für eine NH<sub>3</sub>-Messung mit einem 31-Volt-Strahl zeigt Fig. 10; sie ist durch die vier im Gase gemessenen Intensitätsquotienten recht gut definiert. Die auf diese Weise erhaltenen WQ-Werte sind in Fig. 11 durch das Zeichen ⊙ einge-

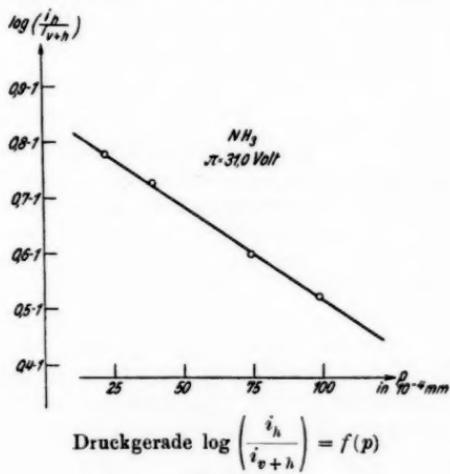


Fig. 10

getragen. Die Kurve reicht nur bis  $2\sqrt{\text{Volt}}$ , ihre weitere Verfolgung ins Gebiet unterhalb  $2\sqrt{\text{Volt}}$  durch Zwei-Käfig-Messungen gelang nicht mehr, da die Elektronenintensität bei dem zweiten höheren Gasdrucke so klein wurde, daß die Werte stark schwankten. Diese relativ hohe Geschwindigkeitslage der Meßgrenze ist insofern bemerkenswert, als CH<sub>4</sub>-Messungen, die bei derselben Geschwindigkeit, den gleichen Gasdrucken, kurz genau gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, infolge größerer Intensitäten auswertbar blieben (vgl. Fig. 11). Es muß daraus ge-

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, S. 537, bes. S. 554, 1926.

schlossen werden, daß die WQ-Werte von  $\text{NH}_3$  bei kleinen Geschwindigkeiten wesentlich größer sind, als die von  $\text{CH}_4$ .

Noch aus einem anderen Grunde sind diese  $\text{CH}_4$ -Messungen interessant. Da sie genau auf der früher von mir festgelegten

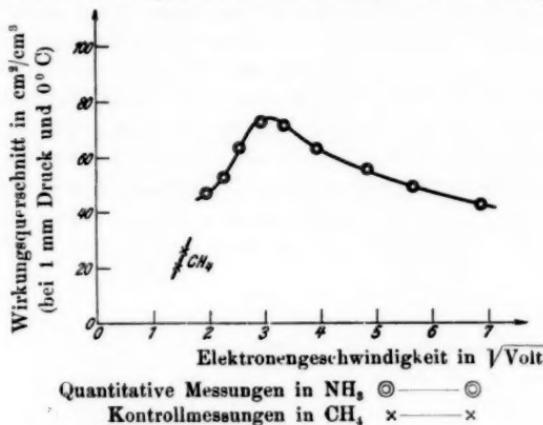


Fig. 11

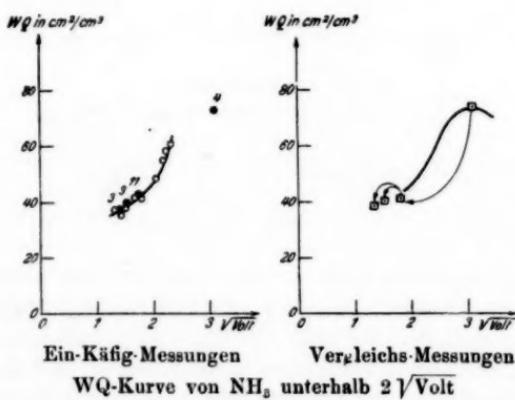


Fig. 12

Kurve liegen, zeigen sie die Einwandfreiheit der Messung mit strömendem Gas und ohne Kühlung.

*Aussagen über den Kurvenverlauf unterhalb  $2 \sqrt{\text{Volt}}$ .* Ich gelangte durch drei verschiedene Versuche zu Aussagen über

den für unsere Problemstellung besonders wichtigen Verlauf der Kurve bei Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten.

Zunächst führte ich in üblicher Weise intensitätsreichere Ein-Käfig-Messungen durch unter Benutzung von *zwei* Gasdrücken (vgl. vorhergehenden Absatz bezüglich der Bedenken gegen die Benutzung eines Vakuumwertes). Das linke Teilbild der Fig. 12, in der die über manchen Punkten stehenden Zahlen angeben, aus wieviel Einzelmessungen der betreffende, eingetragene Mittelwert gebildet wurde, zeigt das Ergebnis. Die NH<sub>3</sub>-Kurve scheint unter  $2\sqrt{\text{Volt}}$  allmählich in die Horizontale abzubiegen, jedenfalls nicht in ursprünglicher Richtung weiter gegen Null abzusteigen.

Darauf versuchte ich auch zu einer in gewisser Beziehung quantitativen Aussage durch Vergleichsmessungen zu gelangen. Für *zwei* herausgegriffene Geschwindigkeiten (z. B. 1,8 und  $1,5\sqrt{\text{Volt}}$ ) wurden bei einem kleinen Gasdruck (z. B.  $25 \cdot 10^{-4}$  mm) und dann möglichst schnell danach bei einem größeren Gasdruck (z. B.  $110 \cdot 10^{-4}$  mm) die Elektronenintensitäten ermittelt. Daraus erhielt ich das Verhältnis der beiden WQ-Werte der gewählten Geschwindigkeiten. Bei Bezug eines dieser Punkte auf die bereits bekannte Höhe des NH<sub>3</sub>-Maximums gewinnen die Messungen selbst quantitativen Wert. Die Meßpunkte, die aus den in Tab. 7 eingetragenen Einzelbestimmungen errechnet sind, sind mit den entsprechenden Bezugspfeilen in das rechte Teilbild von Fig. 12 zusammen mit einem Teil der quantitativen Kurve eingetragen. Auch sie zeigen deutlich ein Abbiegen der WQ-Kurve in die Horizontale

Tabelle 7  
Vergleichs-Messungen in NH<sub>3</sub>

$\frac{Q_{3,1}\sqrt{\text{Volt}}}{Q_{1,82}\sqrt{\text{Volt}}}$	$\frac{Q_{1,83}\sqrt{\text{Volt}}}{Q_{1,82}\sqrt{\text{Volt}}}$	$\frac{Q_{1,85}\sqrt{\text{Volt}}}{Q_{1,82}\sqrt{\text{Volt}}}$
0,53	1,01	0,98
0,56	1,03	0,92
0,56	0,96	1,07
0,58	0,92	0,88
0,58	0,94	0,84
0,56	0,97	0,94

Schließlich habe ich, um die Verschiedenartigkeit im Anfangsverlauf zwischen NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> ganz sicherzustellen, noch

Vergleiche von Verteilungskurven durchgeführt. Die Ergebnisse dieser besonders anschaulichen Methode, die ich früher<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben und diskutiert habe, werden durch die Figg. 13 und 14 gegeben. Fig. 13 stellt eine Reihe von Ver-

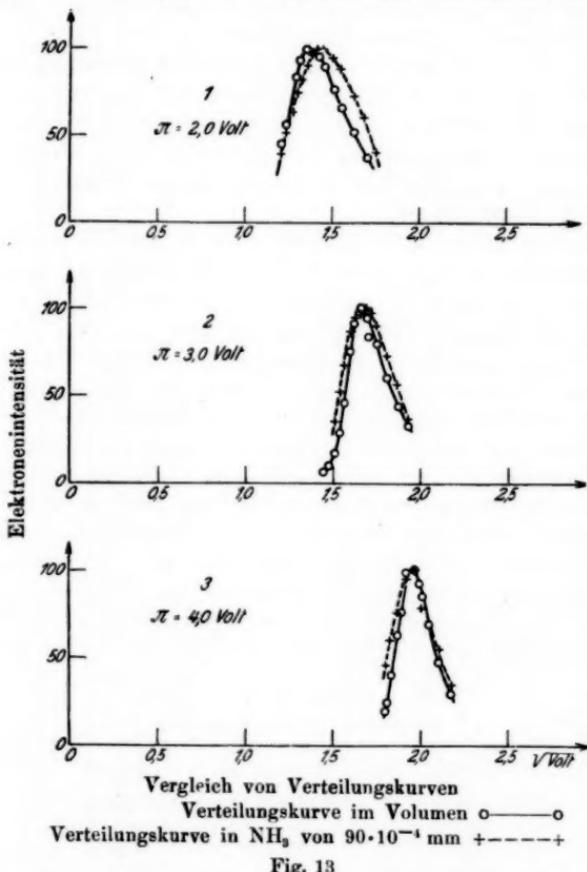


Fig. 13

teilungskurven dar, die bei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten im Vakuum (o—o) und in  $\text{NH}_3$  von rund  $90 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$  (+---+) aufgenommen wurden. Die Kurven von 4,0 und 3,0 Volt zeigen symmetrische Überdeckung und deuten damit

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 931. 1927.

auf Konstanz des WQ in diesem Gebiet; die Kurve von 2,0 Volt deutet sogar auf eine erhöhte Absorption unterhalb 1,4 Volt hin, da die Elektronenintensität im Gase bei kleineren Geschwindigkeiten mehr verringert ist, als bei größeren (Verschiebung der Gaskurve nach rechts). Noch überzeugender wirkt Fig. 14, die den Gegensatz in den Verteilungskurven bei  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$  deutlich zeigt. Schon bei 4 Volt, entsprechend rund 1,9 Volt, scheint (allerdings bei  $\text{CH}_4$  wesentlich höherer Gasdruck!) die

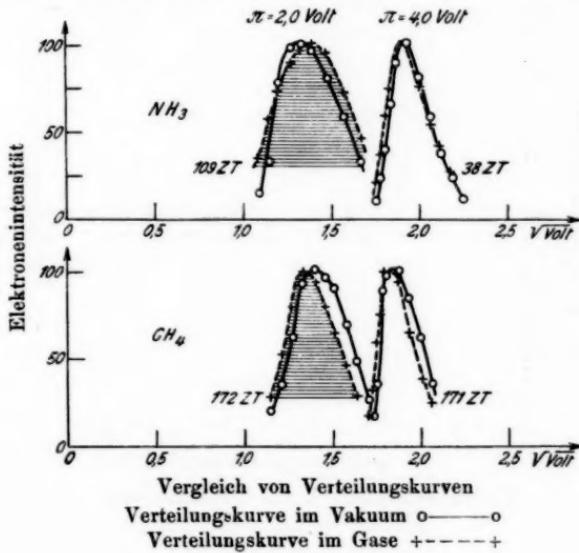


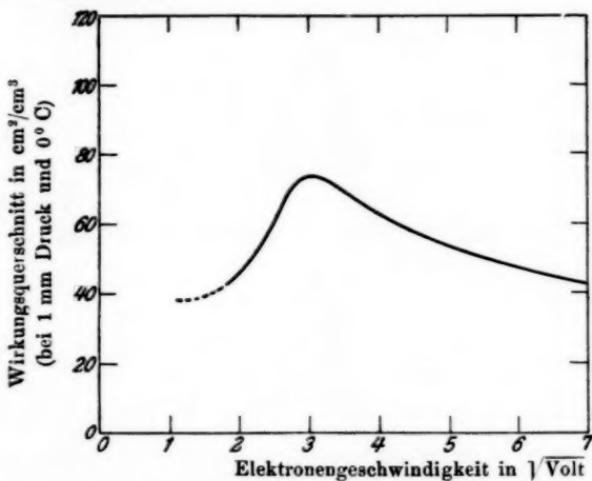
Fig. 14

Abnahme der WQ von  $\text{NH}_3$  nach kleinen Geschwindigkeiten hin nur sehr gering. Bei 2,0 Volt, entsprechend rund 1,3 Volt, ist die Lage der Gaskurve zur Vakuumkurve bei  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$  eine vollständig andere, woraus auf anderen Verlauf der WQ-Kurven geschlossen werden muß. Bei  $\text{CH}_4$ : Verschiebung der Gaskurve nach kleinen Geschwindigkeiten, d. h. kleinere Querschnitte bei kleineren Geschwindigkeiten, oder Kurvenabstieg. Bei  $\text{NH}_3$ : Verschiebung der Gaskurve nach größeren Geschwindigkeiten, d. h. größere Querschnitte bei kleineren Geschwindigkeiten, oder Kurvenanstieg.

Wenn wegen der Möglichkeit von Kontaktpotentialen usw.

die Aussagen der Verteilungskurven auch nicht überbewertet werden dürfen, so kann es doch zusammen mit dem übrigen Material als sichergestellt gelten, daß die  $\text{NH}_3$ -Kurve bei rund  $2\sqrt{\text{Volt}}$  aufhört, ähnlich der  $\text{CH}_4$ -Kurve steil abzufallen, sondern in mehr horizontale Richtung abbiegt.

*Vollständige WQ-Kurve des  $\text{NH}_3$ .* Zum Schluß ist in Fig. 15 die gesamte Kenntnis über den WQ-Verlauf bei  $\text{NH}_3$  zu einer Kurve zusammengestellt.



Wirkungsquerschnittskurve des Ammoniaks

Fig. 15

#### 6. Wirkungsquerschnittsmessung von $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. Das für die Messungen benutzte destillierte Wasser war in der Apparatur unter dauerndem Pumpen ausgetragen worden. Von diesem Wasser war dann eine Probe in ein besonderes kleines Vorratsgefäß destilliert worden. Daß dies so präparierte Wasser frei von Luft war, konnte an der Kondensationsmöglichkeit des Dampfes in der Apparatur gezeigt werden.

*Nachweis eines WQ-Maximums bei  $3\sqrt{\text{Volt}}$ .* Wie bei  $\text{NH}_3$  untersuchte ich zunächst, ob in der Nähe von  $3\sqrt{\text{Volt}}$  ein WQ-Maximum vorhanden ist. Die Resultate von mehreren Versuchsreihen, deren Bezugspunkt nach einigen orientierenden

Versuchen bei  $3,25 \sqrt{\text{Volt}}$  gewählt wurde, zeigt Fig. 16. Auch bei  $\text{H}_2\text{O}$  ist also das vermutete Maximum zweifelsfrei vorhanden.

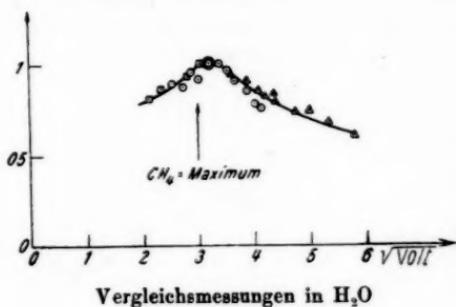


Fig. 16

*Quantitative Festlegung des Kurvenverlaufs bis  $2 \sqrt{\text{Volt}}$ .* Wie bei  $\text{NH}_3$  bestimmte ich die quantitativen WQ-Werte aus der Neigung der Geraden, die sich bei logarithmischer Auftragung

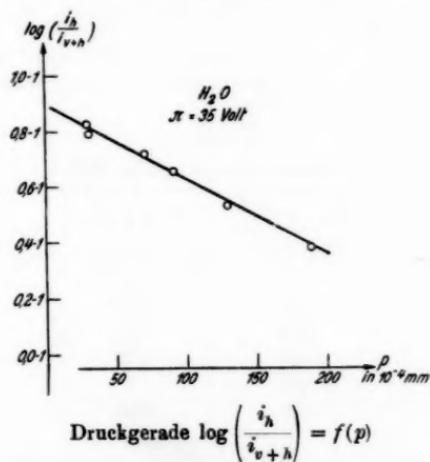


Fig. 17

des aus den Käfigintensitäten gebildeten Quotienten über dem Druck ergibt. Ein Beispiel dieser Auftragung, das die gute Erfüllung des Exponentialgesetzes auch bei Wasser erkennen

läßt, zeigt Fig. 17. Die sämtlichen ausgeführten quantitativen Messungen gibt schließlich Fig. 18.

*Aussagen über den Kurvenverlauf unterhalb 2  $\sqrt{V}$  Volt.* Auch bei  $H_2O$  wurde, ähnlich wie vorher bei  $NH_3$ , der Anfangsverlauf in mehrfacher Weise zu erfassen versucht.

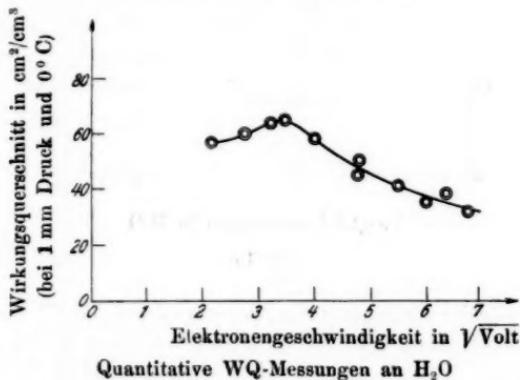


Fig. 18

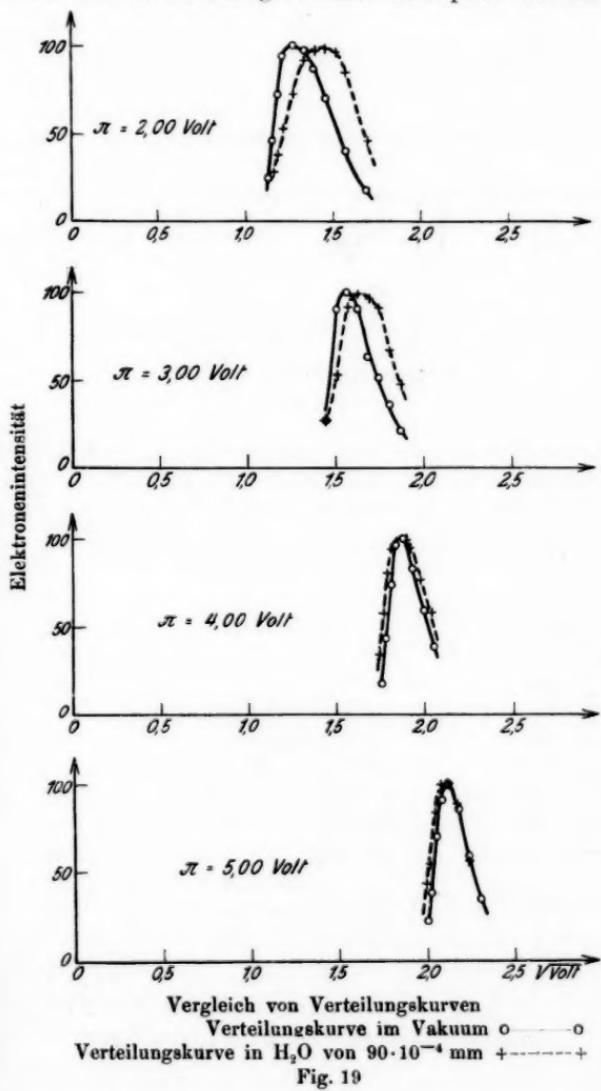
Die Resultate der Vergleichsmessungen sind in der Tab. 8 niedergelegt. Der Vergleich zwischen dem Maximum und

Tabelle 8  
Vergleichs-Messungen in  $H_2O$

$Q_{2,15} \sqrt{V}$ Volt	$Q_{1,27} \sqrt{V}$ Volt
$Q_{3,12} \sqrt{V}$ Volt	$Q_{2,18} \sqrt{V}$ Volt
0,91	1,39
0,88	1,36
0,88	1,31
0,92	1,30
0,90	—
0,90	1,34

$2,15 \sqrt{V}$  Volt ergibt das gleiche Höhenverhältnis der WQ-Kurve an diesen beiden Stellen, wie die Zwei-Käfig-Messungen. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten habe ich wegen der unverhältnismäßig großen Mühe nur einen Punkt gemessen, dessen Einzelwerte (vgl. Tab. 8) so gut untereinander übereinstimmen, daß er mir zum Beweise des steilen Wiederanstiegs der WQ-Kurve

zu kleinen Geschwindigkeiten hin ausreichend erscheint. Sehr deutlich ist dieser Anstieg auch aus Fig. 19 erkennbar, deren Bilder 1 und 2 die infolge starker Absorption bei kleinsten



Vergleich von Verteilungskurven  
Verteilungskurve im Vakuum o—o  
Verteilungskurve in  $H_2O$  von  $90 \cdot 10^{-4}$  mm +---+  
Fig. 19

Geschwindigkeiten eingetretene charakteristische Verschiebung der Gaskurve (+-----+) nach rechts zeigen.

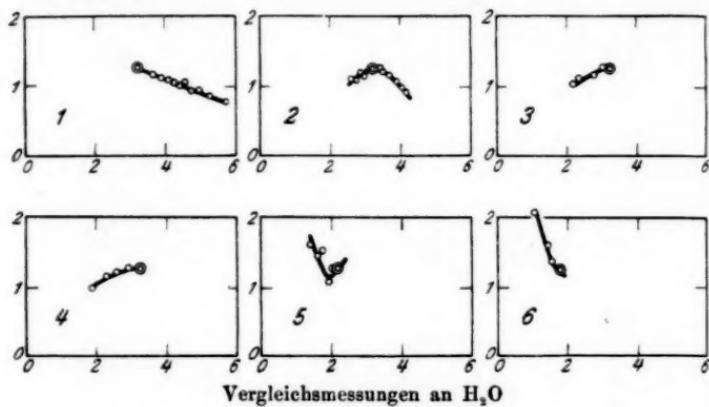
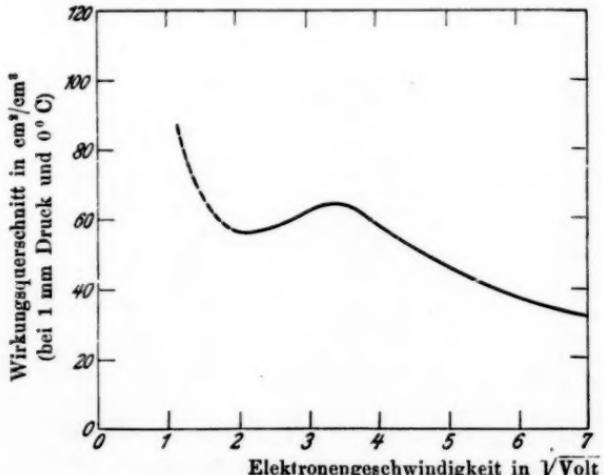


Fig. 20

Vollständige  $WQ$ -Kurve des  $H_2O$ . Einen Überblick über den Gesamtverlauf der  $H_2O$ -Kurve gibt zunächst Fig. 20, in der mehrere Meßreihen zusammengestellt sind, die wie die der



Wirkungsquerschnittskurve des Wasserdampfes

Fig. 21

Fig. 16 gewonnen wurden. Die Bezugspunkte sind besonders als  $\odot$  markiert.

Die in Bild 1 und 3 vom Maximum nach beiden Seiten absteigenden Kurvenäste schließen sich in Bild 2 zu einem Maximum zusammen, entsprechend wie die beiden in den Bildern 4 und 6 wiedergegebenen Äste in Bild 5 zu einem Minimum. Aus den einzelnen Kurvenstücken kann man sich so die ganze WQ-Kurve zusammensetzen, wobei der Anstieg zu kleinen Geschwindigkeiten besonders deutlich hervortritt.

Die das gesamte Material zusammenfassende Kurve, die unterhalb  $2\sqrt{V}$  Volt natürlich keinen quantitativen Charakter mehr haben kann, ist in Fig. 21 dargestellt.

#### IV. Zwei direkte Folgerungen aus dem Versuchsmaterial

##### 7. Ungültigkeit der Summenregel

Derjenige Teil des von Lenard mit Elektronenstrahlen hoher Geschwindigkeiten bewiesenen Massenproportionalitätsgesetzes, den ich als „Summenregel“ bezeichnete<sup>1)</sup>, läßt sich wie folgt formulieren: Bei den gasförmigen chemischen Verbindungen sind die absorbierenden Querschnitte nicht von der Art der Bindung und dem Bau der Elektronenhülle abhängig, sondern setzen sich rein additiv aus denen der Elemente zusammen.

Die in vier Fällen früher<sup>1)</sup> an WQ-Messungen durchgeführte Prüfung führte mich zu dem Schluß, daß die Summenregel bei kleinen Geschwindigkeiten keine Gültigkeit mehr hat (was ja auch mit den gefundenen Zusammenhängen zwischen WQ und MB unverträglich wäre). Doch waren sämtliche angebbaren Beispiele für die Ungültigkeit wegen gewisser Ähnlichkeiten in den gemessenen und durch Summierung erhaltenen Kurven nicht sehr befriedigend, so daß ein Fernerstehender wohl gewisse Zweifel an der Berechtigung meines Schlusses hätte hegen können.

Das neue Material erlaubt nun in ausgezeichneter Weise diese Lücke auszufüllen. Es sind deswegen hier die experimentellen Kurven von  $H_2O$  und  $NH_3$  denjenigen gegenübergestellt, die durch entsprechende Summierung der  $H_2$ -,  $O_2$ - und  $N_2$ -Kurve erhalten werden. Die Figg. 22 und 23 zeigen die starke

1) WQ und MB, S. 1099.

Verschiedenartigkeit der ausgezogenen experimentellen und der gestrichelten errechneten Kurven und bestätigen damit in über-

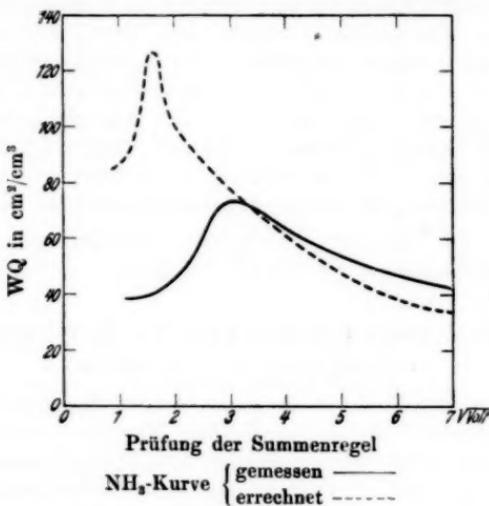


Fig. 22

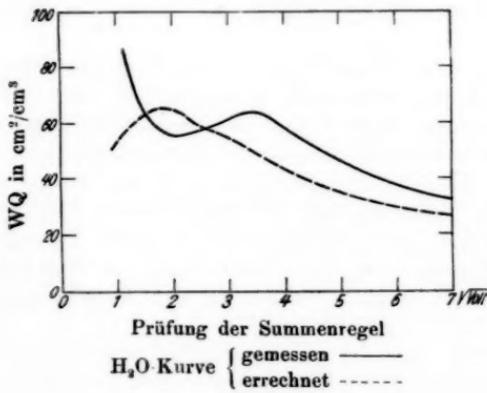


Fig. 23

zeugender Weise den früher gezogenen Schluß: Für  $WQ$ -Werte im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten hat die Summenregel keine Gültigkeit.

**8. Bestimmender Einfluß des Baues der Außenhülle,  
nicht der Außenelektronenzahl**

Zur Beantwortung der in Abschnitt 2 aufgestellten ersten Frage nach der Bedeutung der Außenelektronenzahl betrachten wir Fig. 24. In den schon von Fig. 2 her bekannten Ausschnitt aus dem periodischen System sind die neuen Kurven von  $H_2O$  und  $NH_3$  an den ihnen zugehörigen Plätzen eingefügt. Man erkennt, daß von einer „Entwicklung“ der Ne-

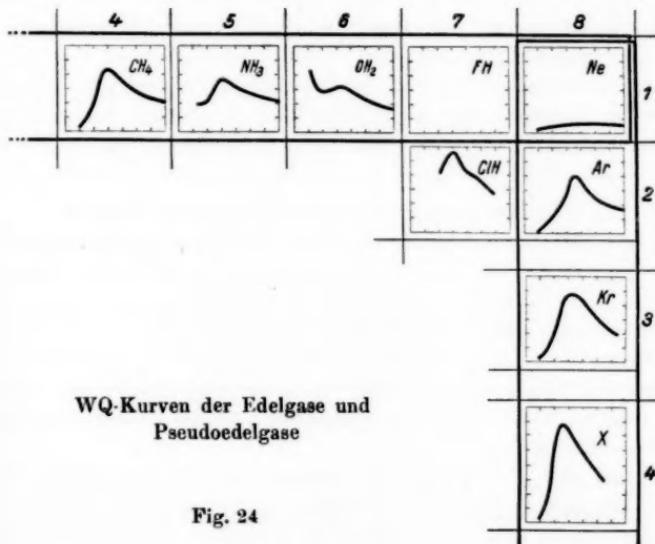


Fig. 24

Kurve zur  $CH_4$ -Kurve in einfacher Weise gar keine Rede sein kann, wenn auch in den ähnlich geformten Maxima aller Kurven eine gewisse Verwandtschaft angedeutet zu sein scheint. Da die zwischen Ne und  $CH_4$  gelegenen Gase Kurven anderen Typus haben, als ihre Nachbarn, alle diese Gase aber die gleiche Anzahl von acht Außenelektronen besitzen, muß geschlossen werden: *Die Anzahl der Außenelektronen ist nicht allein für den Kurventyp maßgeblich.* Wir erhalten so das viel verständlichere Resultat, daß es für die Ähnlichkeit der WQ-Kurven zumindest auf den Molekelsbau an der Außenhülle ankommt. Dieses Resultat ist auch für die WQ-Messung als Methode zur Sondierung von Molekeleigenschaften ungleich wertvoller, als

es die ausschlaggebende Bedeutung der Außen elektronenzahl gewesen wäre.

Das hier erhaltene Ergebnis hat unmittelbaren Einfluß auf die Gruppenzuordnung von  $\text{CH}_4$  und HCl. Beide Gase, die acht Außen elektronen haben, ordnete ich bisher der Ar-Gruppe zu. Bei  $\text{CH}_4$  ist das wegen der vollständig edelgasähnlichen WQ-Kurve zweifellos richtig, worauf in Abschnitt 10 noch näher eingegangen werden wird. Bei HCl, deren Kurve Unebenheiten zeigt, und deren Abstieg bis zu kleinsten Werten noch nicht bewiesen ist, war diese Zuordnung auch bisher fraglich. Jetzt, nachdem gezeigt ist, daß andere Gase mit acht Außen elektronen nicht den Ar-Typ haben, scheint mir vor genauerer Kenntnis die Zuordnung zur Ar-Gruppe nicht mehr berechtigt, besonders da nun diese Zuordnung Ähnlichkeiten des Baues von HCl und den Edelgasen bedeuten würde.

#### V. Wirkungsquerschnitt und Molekelbau der Hydride

##### 9. Wirkungsquerschnittskurven und Hydridverschiebungssatz

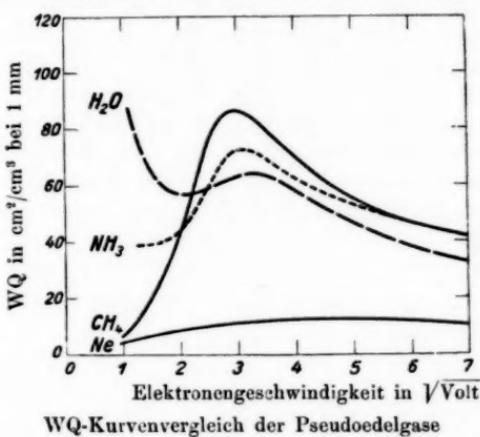
Zur Diskussion der zweiten eingangs aufgestellten Frage, der Frage nach der Erfüllung des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes sind in Fig. 25 die Kurven der Pseudo-edelgasreihe noch besonders zusammengezeichnet, wodurch die Durchführung des quantitativen Vergleichs erleichtert wird. Betrachten wir die Kurven nach zwei getrennten Geschwindigkeitsbereichen.

*Bereich 2,5—7  $\sqrt{\text{Volt}}$ .* Im Bereich von rund 2,5  $\sqrt{\text{Volt}}$  bis zur Untersuchungsgrenze 7  $\sqrt{\text{Volt}}$  ist eine Ordnung der Kurvenhöhen von Ne zu  $\text{CH}_4$  vorhanden. Diese Ordnung entspricht dem Verschiebungssatz. Sogar die Maxima passen sich dieser Ordnung in Höhen- und Geschwindigkeitslage noch recht gut an, so daß man bei Unkenntnis des bei kleineren Geschwindigkeiten gelegenen Gebietes geneigt sein könnte, eine allgemeine Kurvenähnlichkeit und damit gleichen Kurventyp anzunehmen.

Die der sonstigen Kenntnis entsprechende Ordnung der Kurvenhöhen legt es nahe, auch einen quantitativen Vergleich mit Querschnittsdaten nach anderen Methoden durchzuführen. Da bieten sich besonders die gaskinetischen Daten<sup>1)</sup> und die

1) Vgl. A. O. Rankine, Nature **108**, S. 590. 1921; Trans. Faraday Soc. **17**, S. 719. 1922. A. O. Rankine u. C. J. Smith, Phil. Mag. **42**, S. 601. 1921;  $\sigma_0$ -Werte aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1923.

Grimmschen<sup>1)</sup> Schätzungen dar. Zu einer Schätzung der Größe der Pseudoedelgasmoleküle benutzt Grimm die Erfahrung, daß Molekularrefraktion und van der Waalsche Volumenkorrektion in einfacher Weise vom Ionenradius abhängen. Unter der Annahme, daß diese Daten auch bei den Pseudoedelgasen in gleicher Weise von der wahren Größe abhängen, wie bei den Edelgasen, erhält er die Durchmesser von  $\text{CH}_4$ ,



WQ-Kurvenvergleich der Pseudoedelgase

Fig. 25

$\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ . Diese Werte sind zusammen mit den der Berechnung zugrunde gelegten Durchmessern der Edelgasmolekülen nach Fajans und Herzfeld<sup>2)</sup> in Tab. 9 eingetragen. Dazu

Tabelle 9

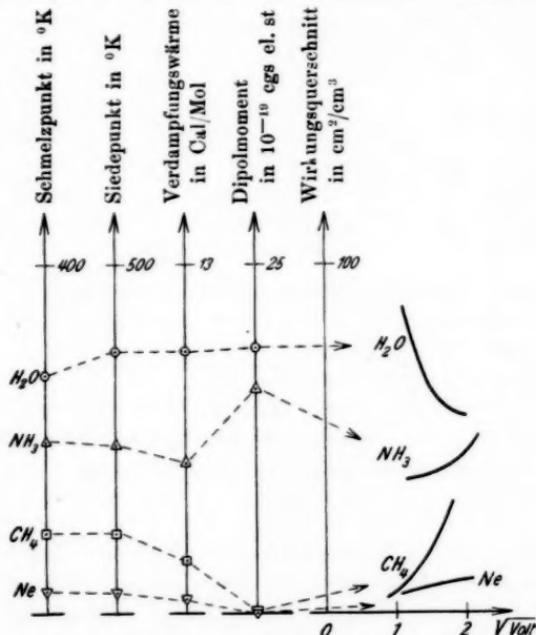
Durchmesser in Å	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{OH}_2$	FH	Ne	Ar	Kr	X
Max. WQ-Durchmesser aus den WQ-Maxima .	5,6	5,2	4,8	—	2,2	4,8	5,9	7,0
Mittlerer Stoßdurchmesser nach Rankine u. Smith	3,1	2,9	—	—	2,3	2,9	3,1	3,4
Gaskinetischer Durchm. nach Landolt-Börnstein			2,6	—	2,3	2,8	3,2	3,5
Durchmesser nach Grimm bzw. Fajans u. Herzfeld	2,0	1,9	1,7	—	1,3	1,7	1,9	2,2

1) H. G. Grimm, Ztsch. f. Elektrochem. 31, S. 474. 1925.

2) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Ztschr. f. Phys. 2, S. 309. 1920.

geschrieben sind die aus der Maximumshöhe unserer Kurven errechneten<sup>1)</sup> maximalen Wirkungsdurchmesser und die gas-kinetischen Durchmesser.<sup>2)</sup>

Bereich  $2,5 - 1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ . Während im Bereich über  $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$  die WQ-Kurven den sonstigen physikalischen



WQ-Kurven und Dipoleigenschaften der Pseudoedelgase

Fig. 26

Eigenschaften entsprechend sich dem Hydridverschiebungssatz einpaßten, werden die Verhältnisse bei Unterschreitung dieser Grenze durchaus anders. Hier entspricht der Kurvenverlauf nicht mehr dem Hydridverschiebungssatz. Es findet vielmehr bei den im zuerst betrachteten Gebiet ähnlich verlaufenden Kurven eine selbständige Entwicklung zu besonderen Typen statt. Nur  $CH_4$  fällt mit  $Ne$  ab, während  $NH_3$  praktisch horizontal wird und  $H_2O$  sogar nach Durchlaufung eines Mini-

1) E. Brüche, Ztschr. f. Phys. 47. S. 118. 1928.

2) Vgl. S. 126, Anm. 1.

mums dauernd zu steigen scheint. Zunächst erscheint diese „Endgruppierung“<sup>1)</sup>  $\text{Ne}-\text{CH}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  unverständlich. Sucht man indessen in der Literatur nach Konstanten, welche dieser Gruppierung entsprechen, so findet man, daß ganz ähnliche Verhältnisse bezüglich aller derjenigen Eigenschaften gelten, die ausdrücklich von Grimms Hydridverschiebungssatz ausgenommen sind. Es sind das diejenigen Größen, welche durch die mit dem Einbau von H-Kernen verknüpfte asymmetrische Ladungsverteilung, d. h. den Dipolmomenten in Zusammenhang stehen.<sup>2)</sup> In Fig. 26 sind nochmals die Ausläufer der WQ-Kurven zu kleinen Geschwindigkeiten hin gezeichnet. Dazu sind nach Wahl geeigneter Maßeinheiten auf senkrechte Achsen die Dipolmomente und die von ihnen abhängigen Schmelzpunkte, Siedepunkte und molekularen Verdampfungswärmen aufgetragen, deren Daten z. T. noch besonders in Tab. 10 zu-

Tabelle 10

	4 $\text{CH}_4$	5 $\text{NH}_3$	6 $\text{OH}_3$	7 $\text{FH}$	8 $\text{Ne}$
Dipolmoment in $10^{-19}$ egs . . .	$< 0,5^3)$	$\sim 15^4)$	$\sim 18^5)$	?	0
Siedepunkt, abs. . .	112	240	373	292	27
Schmelzpunkt, abs.	89	196	273	181	24

1) Daß die Kurven bei noch kleineren Geschwindigkeiten nicht abermals ihre Plätze wechseln könnten, soll damit natürlich nicht gesagt sein.

2) P. Debye, Phys. Ztsch. **22**. S. 302. 1921. Vgl. die Zusammenfassung: P. Debye, Handb. d. Radiol. (Marx) IV. 1925 und K. F. Herzfeld, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XXII. 1926.

3) Dipolmoment von  $\text{CH}_4$

H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**. S. 753. 1919.  
Sänger, Phys. Ztsch. **27**. S. 556. 1926.

4) Dipolmoment von  $\text{NH}_3$

$23,8 \cdot 10^{-19}$  G. Holst, Verh. K. Akad. Amsterdam 1917.  
 $15,3 \cdot 10^{-19}$  M. Jona, Phys. Ztschr. **20**. S. 14. 1919.  
 $14,4 \cdot 10^{-19}$  C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**. S. 455. 1926.  
 $15 \cdot 10^{-19}$  Watson, Proc. Roy. Soc. **117**. S. 43. 1927.

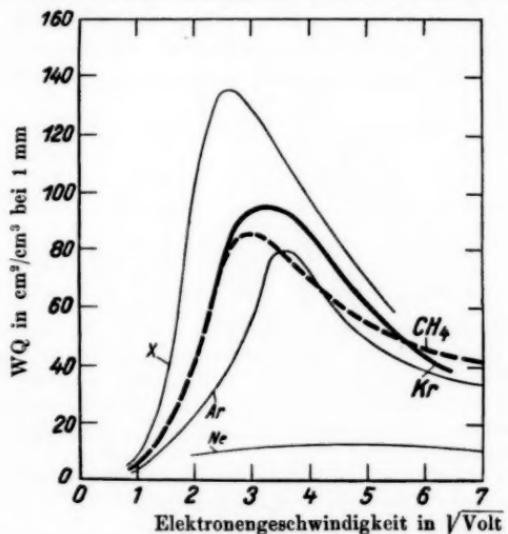
5) Dipolmoment von  $\text{H}_2\text{O}$

$26,2 \cdot 10^{-19}$  G. Holst, a. a. O.  
 $18,7 \cdot 10^{-19}$  M. Jona, a. a. O.  
 $19,8 \cdot 10^{-19}$  Ch. P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**. S. 2151. 1924.  
 $17 \cdot 10^{-19}$  J. W. Williams, Phys. Ztschr. **29**. S. 683. 1928.  
 $17,9 \cdot 10^{-19}$  H. A. Stuart, Ztschr. f. Phys. **51**. S. 490. 1928 (nach Messungen von Zahn).

sammengestellt sind. Die über die Einhaltung richtiger Reihenfolge hinausgehende Übereinstimmung des Ganges läßt die Vermutung nicht unberechtigt erscheinen, daß es sich hier um mehr als bloßen Zufall handelt. Dafür sprechen schon früher<sup>1)</sup> gefundene Andeutungen des Dipoleinflusses bei der N<sub>2</sub>- und der CO<sub>2</sub>-Gruppe, doch muß eine Entscheidung dieser Vermutung späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

#### 10. Wirkungsquerschnittskurven und Verwandtschaft zwischen CH<sub>4</sub> und Kr

Nachdem in Abschnitt 8 die Frage nach der ausschlaggebenden Bedeutung der Außenelektronenzahl verneint worden



WQ-Kurvenvergleich zwischen CH<sub>4</sub> und den Edelgasen

Fig. 27

ist, ist nun auch die dritte Frage nach der Bedeutung beantwortbar, die der gleiche Kurventyp von CH<sub>4</sub> und der Ar-Reihe hat. Es bedeutet dies, daß zwischen CH<sub>4</sub> und den Edelgasen weitgehende Ähnlichkeit des Aufbaues an der Außenschale bestehen muß. Und zwar wird CH<sub>4</sub> demjenigen Edelgas im Bau am nächsten stehen, mit dessen Kurve die CH<sub>4</sub>-Kurve die

1) WQ und MB I, S. 1122, Anm. 1.

größte Ähnlichkeit hat. Die nähere Auswahl dieses Edelgases möge Fig. 27 erleichtern. Die Figur zeigt, daß besonders bei kleinen Geschwindigkeiten eine geradezu überraschende Kurvenübereinstimmung mit Kr vorhanden ist. Bei größeren Geschwindigkeiten werden gewisse Unterschiede der Kurven deutlich, doch ist noch nicht einmal gesagt, daß diese Abweichungen vollständig reell zu sein brauchen, denn die Kr-Kurve ist 1921 von Ramsauer, die CH<sub>4</sub>-Kurve 1927 vom Verfasser mit anderem Versuchsapparat und anderer Methodik gewonnen worden.

Nach Feststellung dieser aus den WQ-Kurven zu folgenden Ähnlichkeit des Baues an der Außenschale werden wir fragen, ob auch sonstige physikalische Daten auf das gleiche hindeuten. Dazu betrachten wir die aus Abschnitt 9 bekannte Tabelle, in der Daten der Pseudoedelgase und der Edelgase — jetzt aber in erweitertem Maße — eingetragen sind.

Tabelle 11

Durchmesser in AE	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>3</sub>	FH	Ne	Ar	Kr	X
Max. WQ-Durchmesser aus den WQ Maxima .	5,6	5,2	4,8	—	2,2	4,8	5,9	7,0
Mittlerer Stoßdurchmesser nach Raikine u. Smith	3,1	2,9	—	—	2,3	2,9	3,1	3,4
Gaskinetischer Durchm. nach Landolt-Börnstein			2,6	—	2,3	2,8	3,2	3,5
Durchmesser nach Grimm bzw. Fajans u. Herzfeld	2,0	1,9	1,7	—	1,3	1,7	1,9	2,2
Nach Grimm { Molekular-Refraktion . . . v. d. Waals Volumkorr. in 10 <sup>-6</sup>	6,55	5,61	3,76	(1,9)	1,00	4,20	6,37	—
	1910	1655	1362	—	763	1437	1776	—

Wir finden also auch hier das gleiche. Die physikalischen Daten von CH<sub>4</sub> liegen denen des Kr unter den Edelgasen am nächsten, mit denen sie zum Teil quantitativ übereinstimmen. Diese Übereinstimmung der Eigenschaften ist nichts Neues. Langmuir<sup>1)</sup> und Rankine<sup>2)</sup> haben wohl als erste darauf

1) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 1543. 1919.

2) A. O. Rankine, Nature 108. S. 590. 1921.

aufmerksam gemacht.<sup>1)</sup> Es tritt damit an die Seite dieser Erfahrungen eine weitere: Die als Ähnlichkeit des Baues deutbare Ähnlichkeit der WQ-Kurven.

Bezüglich des Aufbaues des  $\text{CH}_4$ -Molekels glaube ich aus dieser Kurvenähnlichkeit schließen zu können, daß das Außenfeld des  $\text{CH}_4$ -Molekels dem des Kr-Molekels praktisch gleich ist. Es bedeutet das, daß die vier symmetrisch gelagerten H-Kerne derart ins Innere übernommen sind, daß sie in ihrer Wirkung nach außen abgeschirmt sind, daß das Moleköl nach außen durch eine Edelgaselektronenschale abgeschlossen ist. Es entspricht diese Ansicht durchaus den Werten der Molekularrefraktion und auch denen der Ionisierungsspannungen, die nach neuesten Messungen<sup>2)</sup> für  $\text{CH}_4$  gegenüber bisheriger Kenntnis (9,5 Volt) wesentlich größer (14,6 Volt), nämlich in gleicher Größenordnung wie bei Kr (13 Volt)<sup>3)</sup> sind.

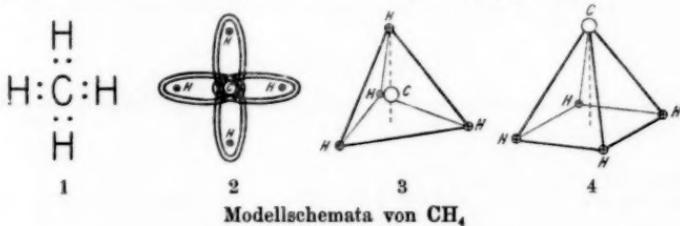


Fig. 28

Unter den vielen versuchten Modellen des  $\text{CH}_4$  bringt den Abschluß des Molekels durch eine Achterschale das Knorrsche Schema<sup>4)</sup>, das eine Ausgestaltung des Lewisschen Punktschemas darstellt, deutlich, wenn auch nur ganz qualitativ zum Ausdruck. Knorr, dessen Modellschema (Teilbild 2) neben dem Lewisschen Punktschema (Teilbild 1) in Fig. 28 dargestellt ist, nimmt an, daß die H-Kerne durch je *zwei*<sup>5)</sup> diese

1) Weiterhin hervorgehoben bei: G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. S. 2021. 1926; E. Pietsch und G. Wilke, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 342. 1927; H. G. Grimm, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. 24.

2) E. Pietsch und G. Wilke, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 342. 1927.

3) Nach Frank-Jordan, Handb. d. Phys., Bd. XXIII, S. 719.

4) C. O. Knorr, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **129**. S. 109. 1923.

5) Auch von theoretischer Seite her (z. B. W. Heitler u. F. London, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 455. 1927 u. F. London, Ztschr. f. Phys., S. 455. 1928; F. Hund, Ztschr. f. Phys. **51**. S. 793. 1928) beginnt man jetzt dem Lewisschen „Elektronen-Dublett“ Bedeutung zuzumessen.

Kerne und den Zentralkern umkreisende Elektronen gebunden sind. Natürlich wird das Molekkel nicht flächenhaft, sondern räumlich symmetrisch aufzufassen sein. Auf die große Reihe neuerer Arbeiten<sup>1)</sup>, die sich mit der weiteren quantitativen Durchrechnung von Modellen befaßt haben, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Es sei nur so viel erwähnt, daß in einem Teil dieser Arbeiten das Tetraedermodell (Teilbild 3), in einem anderen das Pyramidenmodell (Teilbild 4) gefordert wird. Auf Grund der WQ-Messungen wird man geneigt sein, dem Tetraedermodell den Vorzug zu geben.

Damit bin ich am Schluß der Ausführungen angelangt, die dem Ausbau der WQ-Untersuchungen zu einer Methode der Molekelforschung gewidmet waren. Die Frage nach der Bedeutung der Außenelektronen ist beantwortet. Andeutungen über den erheblichen Einfluß der Dipolmomente auf die Größe des WQs sind neu aufgetaucht. Das Programm, das ich in den „Schlußbemerkungen“<sup>2)</sup> zu meiner Hauptarbeit über das WQ.-Problem entwickelte, ist erledigt.

Es bieten sich nun Möglichkeiten für die Untersuchung in verschiedenen Richtungen. Sie betreffen den Einfluß von H-Kernen, von Unsymmetrie, chemischer Bindung usw.

#### Zusammenfassung

1. Die schon früher benutzte magnetische Apparatur zur Messung von Wirkungsquerschnitten wird für strömende Dämpfe benutzbar gemacht und erprobt. Die wesentlich größeren meß- und vakuumtechnischen Schwierigkeiten bedingen eine Verringerung des quantitativen Wertes der Dampfmessungen gegenüber den bisherigen Gasmessungen.

2. Die Pseudoedelgasreihe: Ne-HF-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>, von der bisher allein die Wirkungsquerschnittskurven von Ne und

1) V. Guillemin jr., Ann. d. Phys. **81**. S. 173. 1926; J. H. de Boer und A. F. von Arkel, Ztschr. f. Phys. **41**. S. 27. 1927; vgl. Sänger, Phys. Ztschr. **27**. S. 556. 1926.

2) WQ und MB I, S. 1125. Auch die andere dort erwähnte Aufgabe nach der theoretischen Verarbeitung der WQ-Kurven hat einen Fortschritt zu verzeichnen. Durch die wellentheoretischen Untersuchungen von Holtsmark und Faxén (Holtsmark und Faxén, Ztschr. f. Phys. **45**. S. 307. 1927; von Holtsmark, Ztschr. f. Phys. **48**. S. 231. 1928) und von anderen ist der Ramsauereffekt bei zentraleinsymmetrischen Molekülen als Beugungerscheinung deutbar.

$\text{CH}_4$  bekannt waren, wird der Untersuchung unterzogen. Dabei werden die Kurven der Dämpfe:  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  neu festgelegt.

3. Da die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  je acht Außenelektronen haben, aber von den Edelgasen durchaus abweichende Kurven zeigen, erweist sich die Vermutung von der ausschlaggebenden Bedeutung der Außenelektronenzahl als unhaltbar.

4. Oberhalb  $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$  bis zur Untersuchungsgrenze  $7 \sqrt{\text{Volt}}$  ergibt der Kurvenvergleich der Pseudoedelgasreihe in jeder Beziehung eine Erfüllung des Hydridverschiebungssatzes.

5. Unterhalb  $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$  zeigen die Kurven dagegen ein individuelles, dem Hydridverschiebungssatz nicht entsprechendes Verhalten, das mit der Größe der Dipolmomente in Zusammenhang zu stehen scheint.

6. Die Kurvenähnlichkeit, die  $\text{CH}_4$  und Kr haben, ist nur so zu deuten, daß  $\text{CH}_4$  nach außen durch eine edelgasähnliche Elektronenschale abgeschlossen ist.

(Eingegangen 30. Oktober 1928)

---

***Über Ionenstrahlen***  
***Von Johannes Kahra***

(Gekürzte Dissertation, Münster i. W.)

(Mit 12 Figuren)

**Einleitung**

Wie Gerhard C. Schmidt<sup>1)</sup> nachgewiesen, vermag eine große Anzahl von Salzen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Ionen auszusenden. Die Emission ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt bei reinen Substanzen mit der Zeit ab. Wenn dagegen eine chemische Zersetzung oder Umlagerung eintritt, kann die Emission zunehmen; nach einiger Zeit überwiegt aber wieder die Abnahme, bis schließlich ein ziemlich konstanter Endwert erreicht wird. Bei niedriger Temperatur werden von gewissen Salzen nur  $+$ -Ionen, von anderen nur  $-$ -Ionen ausgesandt; bei höheren Temperaturen werden beide Ionen emittiert oder es zerfällt das vorher unzersetzte Dampfmolekül in die beiden Ionen. Für die Emission gelten die folgenden, von G. C. Schmidt aufgestellten Gesetze:

*Satz I:* Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur  $+$ - oder  $-$ -Ionen, oder beide direkt aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.

*Satz II:* Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei dieser Temperatur metallisch.

*Satz III:* Diejenigen Salze, bei denen nur positive Ionen bzw. nur negative Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur  $+$ - bzw.  $-$ -Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

---

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75. S. 338. 1924; 80. S. 588. 1926;  
82. S. 664. 1927.

Während die beiden ersten Gesetze allgemeine Gültigkeit haben, scheint dies bei dem dritten nicht der Fall zu sein. Als Ausnahme sind bisher die Halogensalze des Bleies bekannt. Wie Tubandt<sup>1)</sup> bewiesen, wandert bei diesen allein das Halogen. Die ersten Versuche von G. C. Schmidt am  $PbCl_2$  ergaben zwar eine überwiegende Aussendung von  $-$ -Ionen, aber gleichzeitig eine nicht zu vernachlässigende  $+$ -Emission. In einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> konnte derselbe aber nachweisen, daß die positiven Strahlen von Verunreinigungen herrühren, von denen Spuren vielfach einen sehr großen Einfluß haben. Es bleiben aber noch die anderen Bleihalogensalze als Ausnahmen übrig. Auf Veranlassung von Hrn. Geh. Rat Gerhard Schmidt habe ich untersucht, ob nicht auch diese, wenn sie absolut rein sind, sich dem Gesetze III fügen. Es ist dies in der Tat der Fall.

Die Zahl der Ionen, welche von den Salzen bei tiefer Temperatur emittiert wird, ist nur klein, und dementsprechend ist auch die Stromstärke nur klein ( $10^{-14}$ — $10^{-13}$  Amp.). Größere Ströme bei langsamem  $+$ -Strahlen sind bisher nur erhalten worden mit glühendem Wolfram<sup>3)</sup> und stark erhitztem Aluminiumphosphat.<sup>4)</sup> Aber in beiden Fällen ist die Natur der vom Glühdraht abgegebenen Ionen wenig definiert. Manchmal werden auch gewisse von Kunsman<sup>5)</sup> dargestellte Präparate aus einem Gemisch von Eisenoxyd mit Alkalioxyd, das nachher in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert ist, verwandt. Aber auch hier sind die Strahlen chemisch wenig einheitlich. Dies ist dagegen bei den von allen Salzen emittierten Strahlen der Fall. Andererseits aber lassen sich die letzteren für viele Untersuchungen wegen der Kleinheit der Ströme nicht verwenden. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, um die Stromstärke zu steigern.

1) C. Tubandt und Eggert, Z. anorg. u. allg. Chem. **115**. S. 105. 1921.

2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **82**. S. 673. 1927.

3) Vgl. H. Bärwald, Ann. d. Phys. **60**. S. 1. 1909.

4) Vgl. E. v. Bahr und J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **16**. S. 57. 1914.

5) C. H. Kunsman, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**. S. 659. 1926; Phys. Ber. **8**. S. 1054. 1927.

## Teil I

## Die Emission der Halogenalze des Bleies und des Bleinitratis

## Die Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die von G. C. Schmidt benutzte; ich verweise daher auf die Beschreibung.<sup>1)</sup> Die Temperatur des Drahtes wurde aus der Widerstandsänderung bestimmt; als Fixpunkte zur Eichung wurden die bekannten Schmelzpunkte einiger Salze benutzt. Der Widerstand des Drahtes wurde zu Anfang und am Ende der Versuchsreihe gemessen; er war häufig ein wenig verschieden, was sich wohl auf Gasabgabe und Korrosion zurückführen läßt. Das Konstanthalten der Temperatur wurde durch eine ständige geringe Regulierung des Heizstromes erreicht.

## Darstellung der Präparate

PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> von Kahlbaum als purissima bezogen, gab, wie nachher gezeigt werden soll, bei niedriger Temperatur entweder +- und ---Emission oder ausschließlich +-Emission. Da dies mit dem Satz III im Widerspruch steht, und bei PbCl<sub>2</sub> durch sorgfältige Reinigung, wie G. C. Schmidt gezeigt hat, die +-Aussendung verschwindet, so lag der Gedanke nahe, daß auch bei PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> Verunreinigungen die Ursache des abnormen Verhaltens seien. Ich habe deshalb die Präparate aus dem sorgfältig gereinigten Anfangsmaterial selbst hergestellt. Für die Herstellung des Bleibromids standen zur Verfügung Bleinitrat und Kaliumbromid, beides Kahlbaumsche Präparate. Diese Salze wurden mehrmals umkristallisiert, schließlich nochmals gelöst und zusammengegossen, wobei sich Bleibromid als weißer Niederschlag ausschied. Derselbe wurde kräftig gewaschen und dann getrocknet. Sämtliches Wasser, welches gebraucht wurde, war zweimal destilliert. Als Filter wurde in Königswasser ausgekochte Glaswolle benutzt. Zum Schluß wurde das Präparat im Bromwasserstoffstrom erhitzt. Bei der Reinigung von Bleijodid ging ich von dem von Kahlbaum bezogenen Präparat aus. Dieses wurde lange gewaschen und nach dem Trocknen im Jodwasserstoffstrom erhitzt. Zur Darstellung von Bleifluorid wurden Lösungen aus Kaliumfluorid und Bleinitrat zusammengegossen. Beide Präparate

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 72. S. 589. 1923.

waren vorher wie beim Bleibromid sorgfältig gereinigt. Der kräftig ausgewaschene Niederschlag wurde im Exsikkator getrocknet und dann im Stickstoffstrom auf etwa  $400^{\circ}$  erhitzt.

Die Halogensalze des Bleies sind im Wasser nur sehr schwer löslich. Es wurde deshalb ein Brei aus dem betreffenden Salz und Wasser hergestellt und der Platindraht hineingetaucht. Beim Herausziehen blieb Substanz haften. Man hätte den Draht auch in das geschmolzene Salz tauchen können. Allein, dies schien nicht ratsam, da sich die Bleisalze leicht zersetzen. Bleinitrat löst sich in Wasser. Hier wurde der Draht einfach in die Lösung getaucht und schnell herausgezogen. Aus den anhaftenden Tröpfchen kristallisierte sich das Salz aus. Auch hier war alles Wasser doppelt destilliert.

#### Versuchsergebnisse

Es sind im folgenden immer nur zwei Kurven bei verschiedener Temperatur herausgegriffen. Die übrigen erhaltenen Kurven unterschieden sich in keiner Weise von den hier wiedergegebenen. In den Tabellen bedeutet:  $T$  = die Temperatur,  $p$  = Druck,  $V$  = die angelegte Spannung in Volt,  $t$  = die vom Beginn des Versuchs verflossene Zeit in Minuten,  $\alpha$  = den Elektrometerausschlag in einer Minute. Um Platz zu sparen, gebe ich, wenn irgend möglich, nur Kurven.

#### Bleibromid

Ich gebe zunächst eine Reihe mit dem Kahlbaumschen Bleibromid. Dasselbe war keiner besonderen Reinigung unterzogen.

Tabelle 1

		$p = 2 \text{ mm}$		$V = + 2 \text{ Volt}$	
$T = 300^{\circ}$		$T = 350^{\circ}$		$T = 300^{\circ}$	
$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$
0	50	34	368	50	68
2	52	36	337	53	67
8	61	38	316	57	61
13	67	40	295	59	54
18	60	43	276	61	51
20	60	45	263		
22	58	48	242		
25	56				
27	54				
32	50				

Bei  $-2$  Volt wurden keine Ionen emittiert; es werden somit bei den Versuchstemperaturen nur  $+$ -Ionen ausgesandt. Entgegengesetzte Resultate lieferte das gereinigte Präparat, wie die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2

$p = 0,01 \text{ mm}$ $T = 385^\circ$		$p = 0,05 \text{ mm}$ $T = 395^\circ$	
$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$
1	100	2	260
4	40	4	112
6	30	7	58
8	21	10	36
11	13	13	25
13	11	15	20
15	10	18	16
20	9	22	15

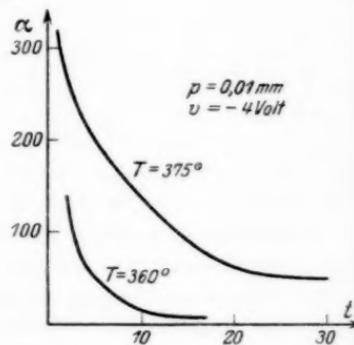
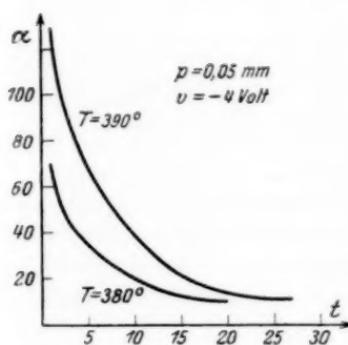
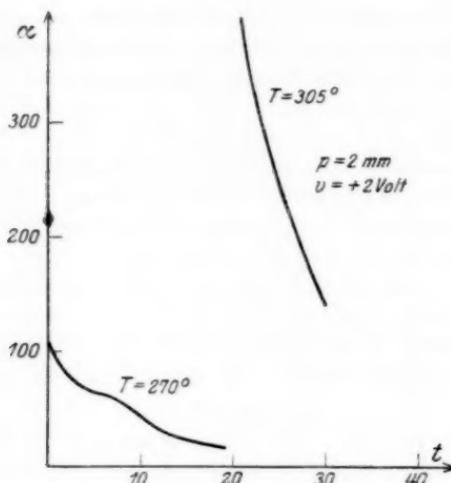
Die angelegte Spannung war in beiden Reihen  $-4$  Volt. Positive Ionen wurden nicht ausgesandt.

Vergleicht man Tab. 1 mit Tab. 2, so erkennt man sofort, daß beide Präparate sich ganz verschieden verhalten. Das ungereinigte sendet nur  $+$ -Ionen, das gereinigte nur  $-$ -Ionen aus. Die Temperatur, bei der die Emission beginnt, ist bei dem ungereinigten Präparat viel niedriger als bei dem gereinigten. Es kann kein Zweifel sein, daß das erste Präparat irgendeine Verunreinigung enthält, die verhältnismäßig leicht, d. h. bei niedriger Temperatur, emittiert wird, und, wie das die meisten Salze tun, nur  $+$ -Ionen aussendet. Das gereinigte Präparat gehorcht dagegen dem Gesetz III.

#### Bleijodid

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse beim Bleijodid; es genügt daher, wenn wir einige Kurven geben. Die Fig. 1 bezieht sich auf das von Kahlbaum bezogene, nicht gereinigte Präparat, Fig. 2 auf das gereinigte.

Die Emission des gereinigten Präparates beginnt wieder bei viel höherer Temperatur, und es werden nicht mehr  $+$ -Ionen, sondern nur noch  $-$ -Ionen ausgesandt, wie es das Gesetz III verlangt.



### Bleifluorid

Das gereinigte Bleifluorid wurde zwischen  $400^{\circ}$ — $440^{\circ}$  untersucht; es zeigte nur eine  $--$ -Emission. Die Kurven waren analog dem vorhergehenden, d. h. starke Abnahme mit der Zeit. Es erübrigt sich, eine Figur oder Tabelle anzugeben.

### Bleinitrat

Die Fig. 3 gibt zwei Reihen wieder. Es werden ebenfalls nur  $--$ -Ionen emittiert. Da Bleinitrat sich bekanntlich leicht

in Bleioxyd, Stickstoffdioxyl und Sauerstoff zersetzt nach der Gleichung  $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O$ , so liegen hier die Verhältnisse verwickelter als bei den vorhergehenden Salzen. Es ist möglich, daß die emittierten negativen Ladungen zum Teil an den Sauerstoff gebunden sind. Bei den folgenden Be trachtungen wollen wir daher von diesem Salz absehen.

#### Zusammenfassung

Die untersuchten Salze: Bleibromid, Bleijodid und Blei fluorid senden nur  $-$ -Ionen aus. Und zwar nimmt, wie die Kurven zeigen, die Emission mit der Zeit ab, bis sie nach durchschnittlich 20–30 Minuten ziemlich konstant wird. Geht man allerdings mit der Temperatur bis auf etwa 500°, dann findet man auch positive Aussendung. Diese kann von der Emission des Pt-Drahtes herrühren oder von einer Zersetzung der Bleisalze. Durch die erhaltenen Ergebnisse wird der Satz III verifiziert, daß nur das Ion ausgesandt wird, welches bei der Elektrolyse wandert.

Es wäre von besonderem Interesse gewesen, für diese Blei salze das Verhältnis  $e/m$  zu bestimmen, um zu entscheiden, ob die Aussendung auch wirklich aus den Halogenionen und nicht etwa aus Elektronen besteht.

Als Versuchsanordnung diente die von Volmer<sup>1)</sup> benutzte. Es gelang jedoch nicht, mit ihr Erfolge zu erzielen, da die Aussendung im konstanten Teil der Kurve zu schwach ist. Volmer hatte diese Schwierigkeit durch stärkeres Erhitzen überwunden. Bei den Bleisalzen konnte aber auf diese Weise nichts erreicht werden, einmal, weil die Kurven wieder sehr steil abfielen, dann, weil bei einer brauchbaren Temperatur bereits eine so starke positive Aussendung stattfand, daß mit Sicherheit auf eine Zersetzung des Salzes geschlossen werden konnte.

#### Teil II

##### Versuche, die Emission zu steigern

Wie aus allen Versuchen auf diesem Gebiet hervorgeht, sind die Ströme von Salzen bei niedriger Temperatur klein; zudem nehmen sie auch stark mit der Zeit ab. Es erklärt

1) Th. Volmer, Ztschr. f. Phys. 26. S. 285. 1924.

sich dies letztere, wie Hr. Birkenberg<sup>1)</sup> im hiesigen Institut festgestellt hat, auf Grund von Anschauungen, die Smekal<sup>2)</sup> und Hevesy<sup>3)</sup> für die Elektrolyse entwickelt haben. Danach haben wir es bei der Emission, die nach den Untersuchungen von G. C. Schmidt im engsten Zusammenhang mit der Elektrolyse stehen, mit zwei verschiedenen Vorgängen zu tun.

1. Eine irreversible Emission, die von den durch die Störungen des Kristallgitters (Gitterporen, Fremdeinschlüsse) bedingten Lockerionen herrührt.

2. Eine reversible Emission, die bedingt ist durch die elektrolytische Dissoziation infolge der thermischen Bewegung der Moleküle.

Dadurch, daß die Störungszentren — hierbei kommen vor allem Wassermoleküle in Betracht — ausgetrieben werden, nimmt die Zahl der Lockerionen ab, und damit auch die Emission. Es ergeben sich somit zwei Wege, um die Aussendung der Ionen zu steigern.

1. Dadurch, daß man dauernd Lockerionen schafft.

2. Dadurch, daß man die thermische Bewegung, also die Temperatur und damit die reversible Ionisation steigert.

Hier ist man aber an eine Grenze gebunden, wenn man nur Ionen eines Vorzeichens haben will. Denn bei den bisher untersuchten Salzen werden bei höherer Temperatur beide Ionen emittiert. Es kommt also darauf an, Salze zu finden, bei denen das eine Ion auch bei höheren Temperaturen nicht wandert und daher auch nach Satz III nicht ausgesandt wird. Ich habe beide Wege eingeschlagen.

Um dauernd Lockerionen zu schaffen, stehen ebenfalls zwei Wege offen, nämlich 1. dadurch, daß man dafür sorgt, daß die Unterlage andauernd Fremdatome bzw. Fremdmoleküle abgibt, die das Kristallgitter stören, oder 2. dadurch, daß man in dem Salz durch eine chemische Zersetzung neue Fremdmoleküle schafft. Selbstverständlich dürfen diese Fremdkörper den Emissionsvorgang nicht wesentlich beeinflussen.

Ich berichte zunächst über Versuche, die bezwecken, aus der Unterlage dauernd Fremdkörper in das Salz zu schaffen.

1) O. Birkenberg, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 157. 1929.

2) A. Smekal, Phys. Ztschr. 26. S. 707. 1925.

3) G. v. Hevesy, Ztschr. f. Phys. 10. S. 80. 1922.

Zu dem Zweck wurde ein Platindraht, auf den nachher das Salz gebracht werden sollte, mit Gasen — Wasserstoff oder Sauerstoff — übersättigt. Es erschien möglich, daß diese Gase, indem sie bei der Erwärmung ausgetrieben würden, das Kristallgitter des mit dem Platin in Berührung stehenden Salzes stören würden.

Auf einen ganz reinen Platindraht wurde zunächst reinstes  $\text{CdJ}_2$  gebracht und die Emission untersucht. Es ergab sich Kurve 1. Die Kurve ist also, wie das immer der Fall war,

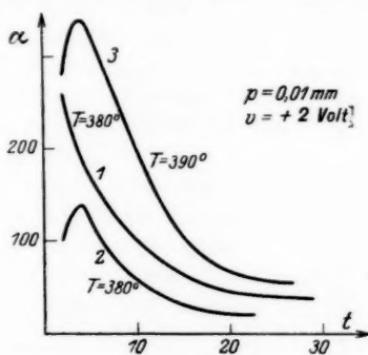


Fig. 4

eine fallende. Jetzt wurde der Platindraht, nachdem er sorgfältig gereinigt und ausgeglüht war, elektrolytisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit Wasserstoff belegt. Als dann das Salz heraufgebracht war, wurde Kurve 2 erhalten. Derselbe Draht wurde nochmals mit Wasserstoff belegt und darauf nach Aufbringen des  $\text{CdJ}_2$  untersucht. Es ergab sich Kurve 3 (Fig. 4).

Aus den Kurven geht hervor, daß durch das Beladen mit Wasserstoff ein Ansteigen der Kurve hervorgerufen wird. Qualitative Messung, ob die Kurve im konstanten Teil höhere Werte hat als sonst, sind nicht durchzuführen, da die Stärke der Aussendung noch eine Funktion der Menge des Salzes ist, die am Draht haftet. Diese kann man aber bei zwei Versuchen unmöglich gleich erhalten. Analoge Versuchsreihen wurden auch mit einem Salz durchgeführt, das nur negativ aussendet (Bleijodid). Ich erhielt vollkommen ähnliche Verhältnisse. Es wurde nun der Platindraht mit Sauerstoff beladen und dann

in Cadmiumjodidlösung getaucht. Die aufgenommene Kurve ist analog der mit Wasserstoff erhaltenen (vgl. Fig. 5). Der Platindraht wurde jetzt gründlich gereinigt und gechlüht und dann mit  $\text{CdJ}_2$  beladen. Die jetzt erhaltene Kurve glich ganz den üblichen, fallenden Kurven. Ein nochmaliger Versuch, bei dem der Platindraht wieder mit Sauerstoff beladen war, ergab im Anfang wieder den Anstieg der Kurve. Diese Versuche wurden auch hier mit Bleijodid wiederholt. Die Kurven

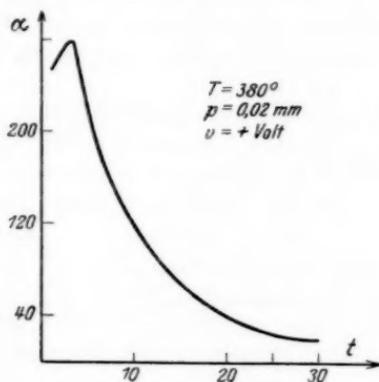


Fig. 5

zeigten ebenfalls im Anfang ein Steigen und dann das übliche Abnehmen.

Es ergibt sich somit, daß *Gase, indem sie in das Salz eindringen, das Gefüge lockern und dadurch eine Steigerung der Emission hervorrufen*. Es ist dies eine gute Bestätigung der Smekal-Hevesyschen Theorie. Die auf diese Weise in das Salz hineingebrachte Zahl der Fremdkörper ist aber so gering, daß eine stärkere Emission nicht erreicht wird. Sie entweichen auch so schnell, daß sie die Abnahme der Aussendung nicht wesentlich aufhalten. Die Versuche, auf diesem Wege eine größere Emission zu erzielen, sind somit gescheitert.

Es wurde darauf der zweite Weg eingeschlagen, das Kristallgefüge durch eine mit der Emission parallel laufende chemische Zersetzung zu steigern. Zu diesem Zwecke wurden Salze untersucht, die sich beim Erhitzen zersetzen.

**Chlorsaures Kalium**

Das Salz wurde in Wasser gelöst auf den Platindraht gebracht. Es zeigt sich bei:

340° keine Aussendung,

355° schwache positive Aussendung,

365° starke positive Aussendung und schwache negative,

380° sehr starke positive Aussendung und im Verhältnis zur positiven sehr schwache negative Aussendung.

Die positive Aussendung ist in der üblichen Weise mit der Zeit fallend. Die negative Aussendung war, wie schon oben erwähnt wurde, im Vergleich zur positiven sehr gering. Bei 400° waren in einer Minute 27 Skalenteile negativer Ausschlag zu verzeichnen, während positiv etwa 700 Skalenteile in der gleichen Zeit beobachtet wurden. Die negativen Ausschläge waren ebenfalls fallend.

Zusammenfassend kann man über chlorsaures Kalium sagen, daß es unterhalb des Schmelzpunktes (352°) nicht aussendet. Oberhalb sendet es positiv und sehr gering negativ aus. Die negative Aussendung beruht wahrscheinlich auf einer Zersetzung des chlorsauren Kaliums in Kaliumchlorid und Sauerstoff.

**Kaliumnitrat**

Der Schmelzpunkt liegt bei 330°. Unter dieser Temperatur findet keine Aussendung statt. Die aufgenommenen Kurven lassen durch ihren unregelmäßigen Verlauf auf Zersetzung schließen. Um sicher zu gehen, daß die Unregelmäßigkeiten nicht auf Verunreinigungen beruhen, wurde das Salz durch mehrmaliges Umkristallisieren sorgfältig gereinigt. Die mit diesem gereinigten Präparat aufgenommenen Kurven unterschieden sich in keiner Weise von den vorher erhaltenen. Da das Salz erst über dem Schmelzpunkt aussendet, lag es nahe, die Unregelmäßigkeit in den Kurven darauf zurückzuführen, daß das geschmolzene Salz an dem senkrechten Platindraht herabläuft. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde eine andere Zelle gebaut. Der Platindraht wurde jetzt um ein Glimmerblättchen gewickelt und darauf das Salz gebracht. Etwa 1,5 cm über dem Blättchen war die mit dem Elektrometer verbundene Auffangelektrode. Auch mit dieser Anordnung konnten keine regelmäßigen Kurven erhalten werden.

Somit kann mit Sicherheit auf eine Zersetzung geschlossen werden. Negative Aussendung wurde nie festgestellt. Die Tab. 3 gibt eine aufgenommene Kurve wieder.

Tabelle 3

$T = 422^\circ$ ,  $p = 0,06 \text{ mm}$ ,  $V = + 20 \text{ Volt}$

$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$
6	58	23	194
8	100	25	205
10	135	27	190
12	170	29	185
16	190	34	160
18	198	39	135
21	188	44	140

#### Natriumnitrat

Dieses Salz sendet auch erst über dem Schmelzpunkt ( $310^\circ$ ) aus. Es verhält sich ganz ebenso wie Kaliumnitrat. Fig. 6 zeigt eine erhaltene Kurve.

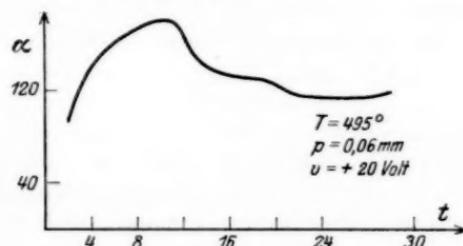


Fig. 6

#### Kaliumchlorid

Zum Vergleich wurde noch ein Salz untersucht, das sich nicht zersetzt. Es wurde in Wasser gelöst auf den Platin-draht gebracht. Bei  $350^\circ$  fängt es an, auszusenden, und zwar positiv. Bei  $450^\circ$  zeigt sich neben sehr starker positiver geringe negative Aussendung. Die Kurven, welche bei Temperaturen bis  $420^\circ$  erhalten wurden, waren fallend. Bei  $450^\circ$  beträgt die negative Aussendung etwa  $1/30$  der positiven. Das Resultat deckt sich mit dem von G. C. Schmidt<sup>1)</sup> gefundenen.

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 80. S. 594. 1926.

Vergleicht man die Emission bei den ersten drei Salzen, welche sich zersetzen, mit der Aussendung des sich nicht zersetzenen Kaliumchlorid, so erkennt man, daß die Emission in beiden Fällen ungefähr gleich groß ist. Eine Steigerung ist also auf diese Weise nicht zu erzielen. Dazu kommt noch, daß die Kurven bei den sich zersetzenen Salzen im allgemeinen sehr unregelmäßig sind, so daß sie für quantitative Messungen nicht zu gebrauchen sind.

#### Gläser

Alle Versuche, um durch künstliche Auflockerung des Kristallgitters eine nennenswerte Verstärkung der Emission zu erzielen, sind somit erfolglos gewesen. Es blieb daher nur übrig, zu versuchen, die reversible Emission durch Temperaturerhöhung zu steigern. Hierbei kommen, wie bereits oben betont ist, nur Salze in Betracht, bei denen auch bei hoher Temperatur ausschließlich das eine Ion wandert. Dies ist, wie aus den Untersuchungen von Warburg<sup>1)</sup> und anderen hervorgeht, bei den Gläsern der Fall.

Zur Untersuchung der Emissionsverhältnisse bei den Gläsern wurden sehr fein ausgezogene Kapillarröhrchen benutzt, durch welche ein feiner Platindraht gezogen werden konnte. Letzterer mit einer Stromquelle verbunden, besorgte die Heizung.

Fig. 7 gibt den Halter für das Glasröhrchen wieder. (*A* ist das Röhrchen, *Pt* der Platindraht.) Die rechtwinklig umgebogenen Laschen *L* sollten verhüten, daß von dem freien Ende des Platindrahtes, der unterhalb des Glasröhrchens an das Blech angelötet war, Ionen an das Auffangblech gelangen konnten. Die Zelle, in der sich der Halter befand, hatte folgendes Aussehen (Fig. 8).

*A* ist der oben beschriebene Halter für das Glasröhrchen, *B* das Auffangblech, welches durch Bernstein isoliert war.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 21. S. 622. 1881.

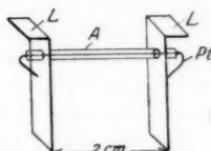


Fig. 7

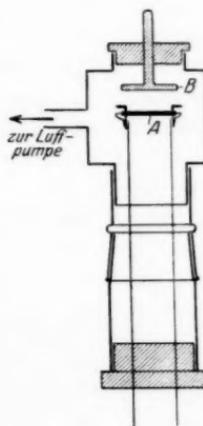


Fig. 8

Bevor mit einem Glasröhren Versuche gemacht wurden, wurde dieses erst sehr sorgfältig gereinigt durch längeres Kochen in konzentrierter Salpetersäure. Darauf wurde es in doppelt destilliertem Wasser ebenfalls längere Zeit gekocht und schließlich kräftig gespült. Es wurde jetzt nur noch mit einer vorher gereinigten Pinzette berührt. Bei der Ausführung der Messungen stieß ich auf große Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, daß die Aussendung ganz außerordentlich stark von der Temperatur abhängt. Es war zum Messen eine möglichst konstante Temperatur nötig. Um dies zu erreichen, wurde folgendermaßen verfahren. Zunächst mußte das Vakuum völlig konstant sein. Es wurde deshalb so lange gepumpt, bis während 15 Minuten ein Sinken des Druckes nicht mehr festzustellen war. Während des Versuches lief die Pumpe weiter, wodurch eine weitgehende Konstanz des Vakuums erreicht wurde. Um einen völligen Temperaturausgleich zu erhalten, wurde der Heizstrom bereits 15 Minuten vor jedem Versuch eingeschaltet. Die Stromstärke wurde an einem Präzisionsamperemeter abgelesen, das pro Skalenteil 0,02 Ampere anzeigte, und nötigenfalls reguliert. Die Temperaturbestimmung war nur angenähert möglich. Die bei den vorhergehenden Versuchen benutzte Brückenschaltung erwies sich hier als unbrauchbar, weil das Temperaturgefälle auf der kurzen Drahtstrecke zu groß war. Einen längeren Draht zu nehmen, war nicht ratsam, weil die Kapillarröhrchen auf der zu untersuchenden Strecke möglichst gleichen Querschnitt haben sollten. Es blieb also nur übrig, durch Schmelzpunkte von Salzen Fixpunkte zu erhalten und damit die erhaltene Temperatur als Funktion der Stromstärke einzutragen. Doch auch diese Methode blieb sehr ungenau, da der Draht im Innern der Kapillaren nicht immer den gleichen Abstand von der Innenwand hatte. Glücklicherweise haben aber die Versuche gezeigt, daß die genaue Kenntnis der Temperatur nicht unbedingt nötig ist, weil sich bei den Versuchen keine Komplikation in Abhängigkeit von der Temperatur zeigte.

#### Thüringer Gerätglas

Die Fig. 9 gibt die Versuche wieder. Negative Aussendung konnte nicht festgestellt werden. Sie wurde erst bei sehr

hohen Temperaturen erhalten, nachdem das Glas bereits zu kleinen Tröpfchen geschmolzen war. Die negative Aussendung röhrt also wahrscheinlich von dem bloßgelegten Platindraht her. Wir haben somit im Glas eine Substanz gefunden, die nur  $+$ -Ionen aussendet. Die unten wiedergegebenen Kurven und alle, die weiterhin noch erhalten wurden, zeigen steigende Tendenz. Da es möglich erschien, daß diese dadurch bedingt war, daß sich die Temperatur noch nicht ausgeglichen hatte,

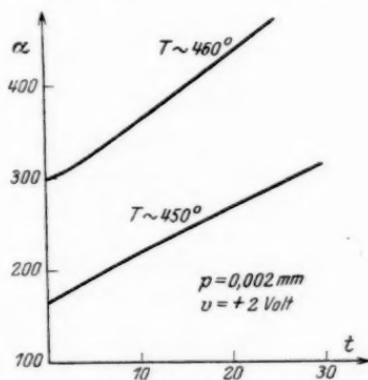


Fig. 9

habe ich einige Versuche von längerer Dauer gemacht. Der eine lief 70 Min., ein anderer 80 Min. und einer 140 Min. Da sie alle ein gleiches Resultat ergaben, beschränke ich mich auf die datenmäßige Wiedergabe des letzten.

Tabelle 4

$T = 456^\circ$ ,  $p = 0,001$  mm,  $V = + 2$  Volt

$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$
	120	70	190
5	125	80	207
10	130	90	220
20	140	100	245
30	145	110	255
40	155	120	275
50	160	130	305
60	178	140	310

Da sich innerhalb der 2 Stunden des Versuches die Temperatur ausgeglichen haben muß, und da das Vakuum vor und nach dem Versuch dasselbe war, so muß das Steigen der Emission von einem Vorgang im Glase herrühren.

Es wurde darauf eine große Anzahl verschiedener Gläser untersucht, die mir zum Teil in liebenswürdiger Weise von der Firma Schott & Gen., Jena, zur Verfügung gestellt waren. Ich gebe im folgenden einen Kurvenauszug aus meinen Beobachtungen:

Type 16<sup>III</sup> enthält Na, Al, B, Si, Ca, Zn.

Tabelle 5

$p = 0,002$  mm,  $V = + 20$  Volt

$i = 10^{-13} \alpha$		$T \sim 450^\circ$		$T \sim 550^\circ$		$i = 10^{-10} \alpha$	
$t$	$\alpha$			$t$	$\alpha$		
		260				320	
5	300		5		340		
10	340		10		390		
15	380		20		490		
20	440		30		590		

Negative Aussendung wurde nicht gefunden.

Type Durau enthält Na, Al, B, Si.

Tabelle 6

$p = 0,002$  mm,  $V = + 20$  Volt

$i = 10^{-13} \alpha$		$T \sim 500^\circ$		$T \sim 600^\circ$		$i = 10^{-10} \alpha$	
$t$	$\alpha$			$t$	$\alpha$		
		380				225	
5	410		5		230		
10	470		10		245		
15	530		20		290		
20	580		25		320		
			30		350		
			35		390		

Negative Aussendung wurde nicht gefunden.

Type Supremax enthält Al, B, Si, Mg, Ca.

Tabelle 7

$p = 0,002$ ,  $V = + 20$  Volt

$i = 10^{-15} \alpha$		$T \sim 450^\circ$		$T \sim 650^\circ$		$i = 10^{-10} \alpha$	
$t$	$\alpha$			$t$	$\alpha$		
		53				240	
5	63		5			320	
10	73		10			410	
20	93		15			510	
			20			610	

Negativ wurde auch bei diesem Glas nicht ausgesandt.

Mit dem letzten Glas (Supremax) wurde nun ein Versuch gemacht, der  $i$  als Funktion der Temperatur ergeben sollte. Die Messungen wurden mit einem Galvanometer durchgeführt, dessen Empfindlichkeit  $2,1 \cdot 10^{-11}$  Amp. pro Skalenteil betrug. Dieser Versuch wurde sehr schnell ausgeführt, um das Steigen der Emission mit der Zeit möglichst auszuschalten.

Tabelle 8

$p = 0,002$  mm,  $V = + 50$  Volt

$T$ in Grad	$i$
600	—
620	$8 \cdot 10^{-11}$
650	$4 \cdot 10^{-10}$
710	$1,2 \cdot 10^{-9}$
740	$2 \cdot 10^{-9}$
810	$4 \cdot 10^{-9}$
900	$6,4 \cdot 10^{-9}$

Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur war es sogar möglich, Ströme bis  $i = 10^{-7}$  Amp. zu erhalten. Jedoch erhielt ich dann schon merkliche negative Ausschläge.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Alle untersuchten Gläser senden nur +-Ionen aus. Nur vereinzelt wurde bei den höchsten Temperaturen eine geringe negative Emission beobachtet.

2. Da bei den Gläsern bei der Elektrolyse nur das positive Ion wandert, und nur das positive Ion emittiert wird, so erhalten

wir hier eine sehr gute Bestätigung des Schmidt'schen Satzes III vom Parallelismus der Erscheinung bei der Elektrolyse und der Emission.

3. Durch Steigerung der Temperatur lassen sich verhältnismäßig große Emissionen erzielen (von einem dünnen Glasrohr von 2 cm Länge bis zu  $10^{-7}$  Amp.). Die Ströme nehmen mit der Zeit zu.

Es kam nun darauf an, zu ergründen, worauf die mit der Zeit steigende Emission bei den Silikaten beruht. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt.

1. Ein Präparat wurde in der üblichen Weise eine Zeitlang untersucht. Der Heizstrom wurde dann unterbrochen und

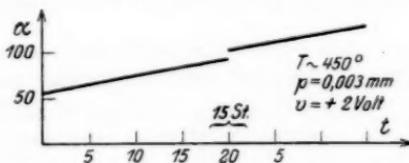


Fig. 10

nach 15 Stunden wieder eingeschaltet. Wie aus der Fig. 10 ersichtlich ist, setzt die Kurve sich nach der Unterbrechung an derselben Stelle fort. Dieser Versuch zeigt, daß die Beschaffenheit des Glases sich während der Abkühlung nicht geändert hat.

Da das Steigen nur auf eine Auflockerung des Gefüges zurückgeführt werden kann, so bleiben zwei Möglichkeiten hierfür übrig. 1. Durch die Emission wird die Auflockerung bedingt, oder 2. das bei der Herstellung schnell erstarrte Glas nimmt allmählich ein lockeres Gefüge an infolge eines durch die Wärme bewirkten physikalischen oder chemischen Prozesses.

Um zwischen diesen Annahmen zu entscheiden, wurde ein Präparat wie üblich 30 Minuten lang untersucht. Dann wurde die angelegte Spannung umgekehrt, so daß nun infolge des Gegenfeldes nichts emittiert wurde. Darauf wurde die angelegte Spannung wieder umgekehrt und die Ausschläge gemessen. Die Fig. 11 gibt den Versuch wieder.

Dieser Versuch wurde mehrmals mit gleichem Ergebnis wiederholt. Er zeigt, daß die erste Hypothese nicht richtig ist,

denn dann hätte die Kurve während der Zeit, in der nichts emittiert wurde, sich nicht fortsetzen dürfen. Es bleibt also als Erklärung nur übrig, daß durch die Erhitzung allein eine Locke-

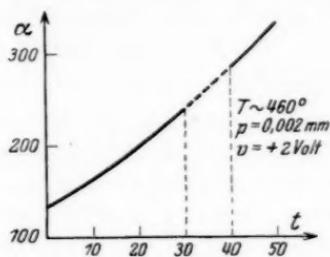


Fig. 11

rung infolge eines chemischen oder physikalischen Prozesses vor sich geht. Daß durch chemische Umsetzungen steigende Kurven hervorgerufen werden können, ist von G. C. Schmidt früher häufig festgestellt worden.

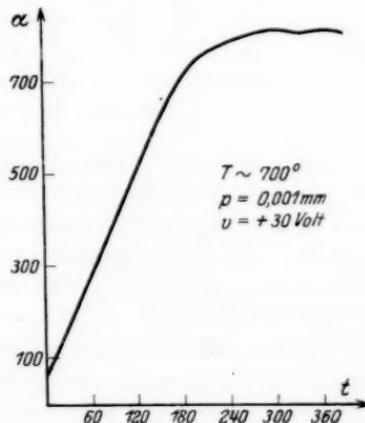


Fig. 12

Bei den Gläsern nimmt die Emission, wie die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, mit der Zeit zu. Da diese Steigerung der Aussendung nicht unbegrenzt weitergehen kann, ist zu erwarten, daß man nach genügend langer Zeit entweder eine Konstanz erhalten wird, oder einen Abfall, der nach einer

gewissen Zeit in die Konstanz übergehen würde. Um dies zu prüfen, wurden sehr lange Reihen aufgenommen. Fig. 12 zeigt eine Kurve, die mit Thüringer Glas erhalten wurde.

Der Versuch konnte nicht länger fortgesetzt werden, da das Glas anfing zu splittern. Zwei weitere Versuche wurden mit Supremax ausgeführt.

Tabelle 9

$p = 0,001 \text{ mm}$ ,  $V = + 10 \text{ Volt}$

$T \sim 650^\circ$ $i = 10^{-10} \alpha$		$T \sim 900^\circ$ $i = 10^{-9} \alpha$	
$t$	$\alpha$	$t$	$\alpha$
	235		225
30	335	30	240
60	400	60	248
90	440	90	250
120	455	120	251
150	460	150	250
180	466	180	253
210	464	210	250
240	464	240	250
270	466		
300	464		
330	465		
360	464		

Aus diesen beiden Reihen geht hervor, daß nach genügend langer Zeit eine Konstanz erreicht wird. Insbesondere zeigen die beiden Reihen mit Supremax, daß diese Zeit von der Temperatur abhängig ist. Bei einer Temperatur von etwa  $650^\circ$  braucht man bis zum Konstantwerden etwa 180 Minuten, bei etwa  $900^\circ$  nur etwa 60 Minuten.

Das bis zur Konstanz erhitzte Supremaxglas wurde auf  $800^\circ$  abgekühlt und bei dieser Temperatur die Emission untersucht, sie war jetzt zeitlich konstant. Als auf noch tiefere Temperaturen abgekühlt worden war, zeigte es sich, daß der Strom auch jetzt bei allen Temperaturen zeitlich konstant war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Steigerung der Emission von einem irreversiblen Vorgang herröhrt. Ist dieser beendet, so bleibt die Aussendung auch bei tieferen Temperaturen konstant. Ähnliche Verhältnisse hat G. C. Schmidt bei  $\text{CdJ}_2$  usw. gefunden.

Aus der Untersuchung der Gläser ergibt sich also:

1. Die Gläser senden selbst bei höheren Temperaturen nur + - Ionen aus. Durch Steigerung der Temperatur kann die Emission verhältnismäßig hoch gemacht werden.
2. Die Emission ändert sich zeitlich. Sie nimmt anfangs zu und strebt schließlich einem konstanten Endwert zu.

Die Tatsache, daß nur + - Ionen emittiert werden, erklärt sich daraus, daß das negative Silicium-Sauerstoffion unbeweglich ist, (bei der Elektrolyse nicht wandert und infolgedessen auch nicht emittiert wird).

Es erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht andere Ionen sich wie dieses Silicium-Sauerstoffion verhalten. Offenbar muß es ein sehr großes, d. h. komplexes Gebilde sein, wenn es bei der Elektrolyse nicht wandern soll. Es erschien möglich, daß bei den Phosphaten und Boraten ähnliche Verhältnisse auftreten würden. Vorläufige diesbezügliche Versuche scheiterten, da es nicht gelang, ein genügend langes Stück Platindraht mit der Substanz kontinuierlich einzuhüllen.

Da die Gläser starke konstante Ströme liefern, so erscheint es aussichtsreich, durch Zusammenschmelzen von absolut reiner Kieselsäure mit den entsprechenden Salzen Präparate zu erhalten, deren Emission aus einer bestimmten Ionenart besteht und zugleich intensiv ist.

#### Resultate

1. Bleibromid, Bleijodid und Bleifluorid senden bis  $400^{\circ}$  nur negativ aus. Damit wird der Satz von G. C. Schmidt, daß nur das Ion, welches bei der Elektrolyse wandert, bei der Erwärmung ausgesandt wird, verifiziert.

2. Versuche, durch irreversible Auflockerung des Gitters die Emission zu erhöhen, führten zu keinem Erfolg. Immerhin konnte durch Einfuhr von Gasen in das Salz die fallende Emissionskurve in eine steigende verwandelt werden, und damit bewiesen werden, daß das Steigen der Emissionskurve von irreversiblen Vorgängen herrührt.

3. Alle untersuchten Gläser senden nur + - Ionen aus; nur vereinzelt wurde bei den höchsten Temperaturen eine negative Emission beobachtet.

4. Da bei den Gläsern nur das  $+$ -Ion bei der Elektrolyse wandert und nur das  $+$ -Ion emittiert wird, so haben wir hier eine sehr gute Bestätigung des Schmidtschen Satzes III vom Parallelismus der Erscheinungen bei der Elektrolyse und bei der Emission von Ladungen.

5. Durch Steigerung der Temperatur lassen sich bei Gläsern verhältnismäßig große Emissionen erzielen (von einem dünnen Glasrohr von 2 cm Länge bis zu  $10^{-7}$  Amp.). Die Ströme nehmen anfangs zu und nähern sich schließlich einem konstanten Endwert.

Die zeitliche Zunahme erklärt sich durch eine Auflockerung der Gläser infolge eines irreversiblen Prozesses entsprechend der Smekal-Hevesyschen Theorie.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danke ich Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt.

Ferner danke ich der *Helmholtz-Gesellschaft* und *Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft für Physik* für die mir freundlichst zur Verfügung gestellten Apparate.

Münster i. W., Physikalisches Institut, im November 1928.

(Eingegangen 21. November 1928.)

*Über die zeitliche Änderung der Emission  
bei den Ionenstrahlen*

*Von O. Birkenberg*

(Gekürzte Dissertation Münster i. W.)

(Mit 8 Figuren)

**§ 1. Einleitung**

Wie G. C. Schmidt<sup>1)</sup> in mehreren Arbeiten nachgewiesen hat, senden zahlreiche Salze bei verhältnismäßig niederer Temperatur Ionen aus. Die Emission ändert sich im allgemeinen stark mit der Zeit. Meistens beobachtet man anfangs einen starken Strom, der schnell fällt und schließlich einem konstanten Endwerte zustrebt. In anderen Fällen nimmt der Strom anfangs zu und erreicht ein Maximum, um zuerst schnell und darauf langsam zu fallen, bis schließlich wieder ein ziemlich konstanter Endwert auftritt. Nur vereinzelt beobachtet man anfangs eine starke Zunahme, die schließlich in einen konstanten hohen Endwert übergeht. Wie G. C. Schmidt<sup>2)</sup> nachgewiesen, ist der zeitliche Abfall der normale, und das Steigen wird durch Verunreinigungen herbeigeführt.

Um die Abnahme zu erklären, nahm G. C. Schmidt anfangs an, daß diese von einer infolge Entweichens der positiven Ionen immer stärker werdenden negativen Ladung des zurückgebliebenen Salzes herrühre, das seine negative Ladung wegen der Unbeweglichkeit der negativen Ionen nicht an die Elektrode abgeben könne. Indem die mit der Zeit fortdauernd größer werdende negative Ladung die + -Ionen am Entweichen hindere, nehme die Stromstärke ab. Die Versuche von G. C. Schmidt zeigten aber, daß die Emission kleiner wird, gleichgültig, ob die Ionen emittiert werden oder nicht. Die Erklärung ist somit

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 80. S. 588. 1926; daselbst auch die ältere Literatur.

2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 82. S. 644. 1927.

nicht richtig. Zum Schluß seiner letzten Abhandlung spricht er die Vermutung aus, daß die Erscheinung vielleicht auf okkludierte Gase zurückgeführt werden könne. Beim Erhitzen entweicht das gelöste Gas, und hierbei wird das Kristallgitter gestört, so daß Ionen frei werden, die entweichen können. Je länger man erhitzt, um so geringer ist der Gehalt an Gasen, um so geringer ist daher auch ihre Wirkung, und damit nimmt die Emission ab. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um diese Hypothese zu prüfen und den zeitlichen Abfall zu erklären.

### § 2. Versuchsanordnung

In einer Messingzelle  $Z$  von 10 cm Höhe und 5,5 cm Durchmesser, welche evakuiert werden konnte, befand sich ein dünner

Platindraht (Durchmesser 0,1 mm). Die beiden Enden des Pt-Drahtes waren an dicke Kupferdrähte  $K$  gelötet, damit der Draht immer gespannt war (Fig. 1).

Der obere Cu-Draht war in einem Glasschliff eingekittet. Der untere Cu-Draht tauchte in Quecksilber. Der Pt-Draht war umgeben von einem Kupfernetz  $N$  (1,5 cm Durchmesser), welches mit einem Dolezalekschen Elektrometer in Verbindung stand. Dieses Netz hatte den Zweck, die ausstrahlenden Ionen aufzufangen. Die Zelle war zur Erde abgeleitet. Der Pt-Draht innerhalb des Netzes wurde mit den zu untersuchenden Salzen bedeckt. Die Versuche verliefen folgendermaßen. Nachdem festgestellt war, daß der Pt-Draht, der im Vakuum ausgeglüht war, bis zu Temperaturen von  $400^{\circ}\text{C}$  keine Ionen mehr emittierte, wurde das zu untersuchende Salz auf ihn gebracht. Dann

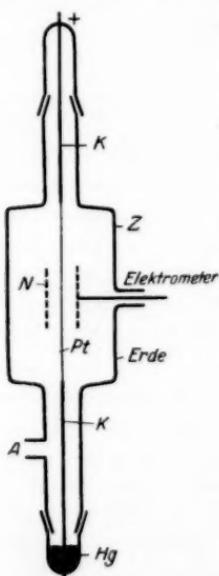


Fig. 1

führte man den Pt-Draht in die Apparatur und evakuierte. An dem Draht lag eine positive oder negative Spannung. Er wurde erhitzt durch eine isoliert stehende Batterie. Seine Temperatur konnte mit Hilfe eines eingeschalteten

Widerstandes gesteigert werden und wurde bestimmt aus der Stromstärke in einem isolierten Galvanometer im Nebenschluß. Der Pt-Draht war vorher in einer Wheatstoneschen Brücke bei verschiedenen Temperaturen geeicht worden. Beliebige Temperaturen bis zu  $400^{\circ}\text{C}$  ließen sich in etwa einer Minute einstellen. Das ist deshalb wichtig, weil es in dieser Abhandlung auf die Emission in den ersten Minuten ankommt. Ich benutzte immer die Temperatur, die für eine hinreichende Emission erforderlich war. Wenn die Temperatur eingestellt war, wurde etwa alle 5 bis 10 Minuten die Emission mit dem Elektrometer festgestellt. Wegen weiterer Einzelheiten verweise ich auf die Arbeiten von G. C. Schmidt. Die Gase, welche in bekannter Weise gereinigt waren, wurden bei  $A$  eingeleitet. Das Elektrometer hatte eine Empfindlichkeit von durchschnittlich 1400 Skalenteilen pro Volt. Für die Versuche standen Kahlbaumsche Präparate zur Verfügung, die auf das sorgfältigste gereinigt waren. Die Silbersalze waren nach dem Tubandtschen Verfahren dargestellt. Daraus, daß ich nur ein Kleinerwerden der Emission mit der Zeit beobachtet habe, geht hervor, daß die Salze sehr rein waren.

### **§ 3. Die Versuche**

Um Raum zu sparen, gebe ich keine Tabellen. Die Kurven, welche als Abszissen die Zeit und als Ordinaten die Ausschläge des Elektrometers in einer Minute darstellen, und die Erläuterungen dazu zeigen, wie sich die einzelnen Salze verhalten. Im folgenden bedeuten  $p$  der Druck,  $V$  das angelegte Potential,  $t$  die Versuchstemperatur in Celsiusgraden. Bei allen Untersuchungen blieben das Vakuum und die Temperatur konstant.

#### **Gelöstes Cadmiumjodid**

Es war der Draht mehrere Male in konzentrierte  $\text{CdJ}_2$ -Lösung getaucht. Die Fig. 2 stellt die Versuche dar.

Kurve I gibt die Anfangsemission wieder. Kurve II wurde erhalten, nachdem das Salz 18 Stunden im Vakuum geblieben war. Kurve III zeigt die Ergebnisse, nachdem das Salz 18 Stunden mit gewöhnlicher Luft in Berührung gestanden hatte. Es möge noch erwähnt werden, daß es nicht nötig ist, das Salz solange wie in diesen Versuchen, der Luft auszusetzen,

um eine Regeneration zu erhalten. Sie macht sich schon nach ganz geringer Zeit bemerkbar.

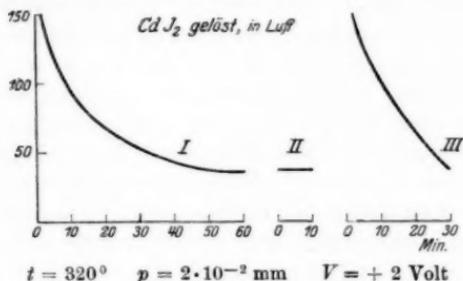


Fig. 2

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Cadmiumjodid, das im gelösten Zustande auf den Pt-Draht gebracht und bis zu einem konstanten Endwert der Emission erhitzt ist, behält diesen konstanten Endwert im Vakuum unbegrenzt lange.

2. Nachdem das Salz mit gewöhnlicher Luft in Berührung gestanden hat, hat die Emission stark zugenommen. Hieraus geht

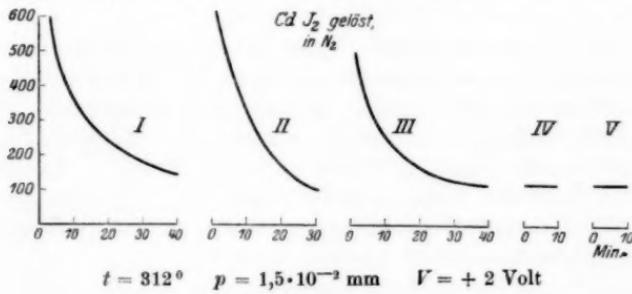


Fig. 3

hervor, daß irgendein Bestandteil der Luft die Ursache für das Stärkerwerden der Emission sein muß; die folgenden Versuche wurden durchgeführt, um denselben festzustellen. Die ersten Versuche machte ich mit feuchtem und trockenem Stickstoff (Fig. 3). I stellt die Anfangsemission dar; II wurde erhalten, als nach dem Abstellen des Heizstromes feuchter Stickstoff in die Zelle geleitet war. Derselbe stand 15 Stunden mit dem

Salz in Berührung und wurde dann wieder ausgepumpt. III zeigt die Einwirkung von feuchter Luft. Nachdem der Heizstrom ausgeschaltet war, blieb der Draht darauf 4 Stunden im Vakuum (vgl. IV). Dieser Teil der Figur zeigt, daß eine Veränderung nicht eingetreten ist. Kurve V ist das Resultat, nachdem trockener Stickstoff 15 Stunden das Salz bespült hatte. Eine Veränderung ist ebenfalls nicht eingetreten.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

Trockener Stickstoff, der mit dem Salz in Berührung gestanden hat, beeinflußt die Emission nicht. Sehr stark wird aber die Aussendung von Ionen durch feuchten Stickstoff ge-

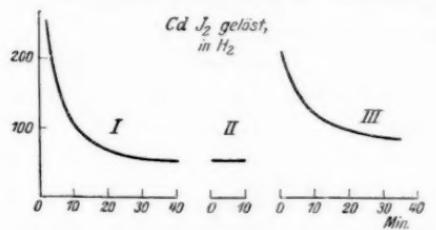


Fig. 4

steigert. Man muß hieraus schließen, daß Feuchtigkeit die Ursache des Emissionssteigens ist. Dies wird durch die nachfolgenden Versuche mit Wasserstoff bestätigt (vgl. Fig. 4). I stellt wieder den Abfall mit der Zeit dar. Trockener  $H_2$  beeinflußt die Emission nicht (vgl. II); feuchter  $H_2$  steigert die Emission wieder (vgl. III).

Es wurden noch eine Anzahl von Versuchen in trockener und feuchter Luft gemacht. Die trockene Luft war ohne Einfluß. Sobald aber der Luft Feuchtigkeit zugeführt wurde, steigerte sich die Emission. Hieraus ist zu schließen, daß auch trockener Sauerstoff nicht imstande ist, eine Steigerung der Ionenabgabe hervorzurufen. Dieselben Resultate erhielt ich mit  $CO_2$ ; es erübrigts sich also die Figur. Zusammenfassend ergibt sich somit, daß Feuchtigkeit die alleinige Ursache ist, welche die Emission des im gelösten Zustande auf den Pt-Draht gebrachten und bis zu einem konstanten Endwert der Ionenabgabe erhitzten  $CdJ_2$ -Salzes steigert.

### Geschmolzenes Cadmiumjodid

Das Salz wurde auf den Pt-Draht gebracht, indem letzterer in das geschmolzene Salz getaucht wurde. Die Versuchsergebnisse waren den oben mit gelöstem  $\text{CdJ}_2$  erhaltenen gleich.

### Sublimiertes Cadmiumjodid

Ganz anders verhält sich  $\text{CdJ}_2$ , wenn es durch Sublimation auf den Draht gebracht wird. In Fig. 5 zeigt I die anfängliche Abnahme mit der Zeit. Nachdem das Salz 15 Stunden im Vakuum gestanden hatte, war die Emission viel größer geworden (vgl. II). Analoge Erholungen traten auch in trockenen Gasen auf; es erübrigts sich, Kurven mitzuteilen.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

*Cadmiumjodid, das im sublimierten Zustande auf den Platin-draht gebracht ist, erholt sich sowohl im Vakuum als auch in trockenen Gasen.*

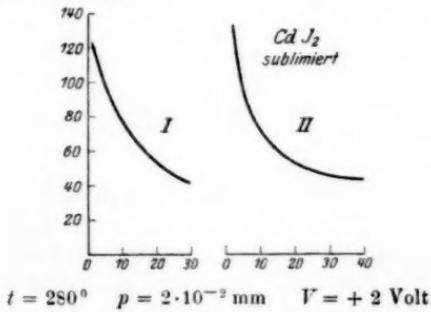


Fig. 5

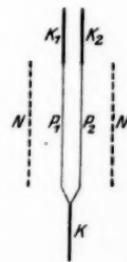


Fig. 6

### Im Vakuum sublimiertes Cadmiumjodid.

Um auf den Pt-Draht im Vakuum sublimiertes Cadmiumjodid zu bringen, wurde die Apparatur umgebaut. Ich befestigte zwei Pt-Drähte in die Zelle. Der eine dieser beiden  $P_2$  war rein, der andere  $P_1$  dagegen mit gelöstem Salz behaftet (Fig. 6). Der letztere wurde zuerst allein erhitzt, so daß das Salz sublimierte. Da sich  $P_2$  in nächster Nähe von  $P_1$  befand, so bedeckte es sich nach einiger Zeit mit sublimierter Substanz. Jetzt wurde  $P_2$  allein erhitzt und die Emission verfolgt. Als Kurvenbild der Emission erhielt ich auch hier eine abfallende Kurve. Dann überließ ich das Salz 15 Stunden lang im Vakuum

sich selbst. Die daranschließende Emission ergab die Fortsetzung der ersten. Es war also keine Regeneration eingetreten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

*Sublimiertes Cadmiumjodid regeneriert sich nach dem Erhitzen nur, wenn das Salz in der Luft sublimiert ist.*

#### Thalliumjodid

Da Thalliumjodid in Wasser unlöslich ist, konnte es nur durch Sublimation auf den Draht gebracht werden. Die Ergebnisse gehen aus Fig. 7 hervor. I stellt den anfänglichen

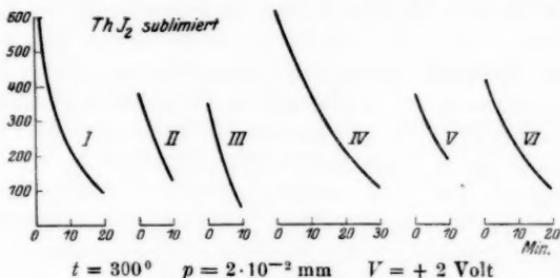


Fig. 7

enormen Abfall mit der Zeit dar. Nachdem das Salz bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde im Vakuum gestanden hatte, zeigte es eine Erholung (vgl. II). Dasselbe war der Fall, als es von trockener Luft eine Stunde bespült worden war (vgl. III). Nachdem es 15 Stunden im Vakuum gestanden hatte, hatte es sich sehr stark regeneriert (vgl. IV). Ebenso erholte es sich in trockenem  $N_2$  (vgl. V) und in trockenem  $H_2$  (vgl. VI).

Hieraus geht hervor:

*Sublimiertes Thalliumjodid verhält sich wie sublimiertes Cadmiumjodid und erholt sich immer.*

#### Kaliumchromat

Das Salz wurde in gelöstem Zustande auf den Draht gebracht. Die Ergebnisse waren analog den mit gelöstem  $CdJ_2$  erhaltenen. War das Gleichgewicht erreicht, so änderte sich die Emission nicht, wenn man das Salz längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum oder in Berührung mit trockener Luft hielt. Sobald aber feuchte Luft hinzutrat, nahm

die Ionenaussendung stark zu. Daß tatsächlich die Feuchtigkeit die alleinige Ursache für diese Steigerung war, konnte auch auf folgende Weise bewiesen werden. Nachdem das Gleichgewicht erreicht war, wurde trockene Luft hineingeleitet und darauf das Salz einen Augenblick in Wasserdampf gehalten. Nach dem Auspumpen der Luft und Einschalten des Heizstromes war die Emission auf beinahe das Dreifache gestiegen.

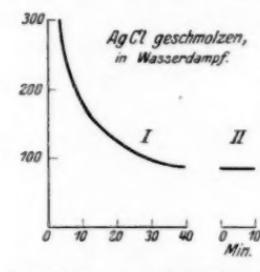
#### Silberchlorid

Das Salz wurde im geschmolzenen Zustande auf den Draht gebracht. Die Fig. 8 gibt die Versuche wieder.

Kurve I stellt den Abfall dar; nachdem das Salz längere Zeit mit Wasserdampf in Berührung gestanden hatte, wurde

II erhalten. Trockene Luft war ebenfalls ohne Einfluß. Aus diesen Versuchen geht hervor:

*Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Salzen vermag Wasserdampf die Emission des Silberchlorids nicht zu erhöhen.*



$$t = 290^\circ \quad p = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \quad V = +6 \text{ Volt}$$

Fig. 8

#### Bleichlorid

Es erschien noch von Interesse, ein Salz zu untersuchen, das nur negative Ionen aussendet. Als solches wurde reines Bleichlorid gewählt,

das im gelösten Zustande auf den Draht gebracht wurde. Die Ergebnisse waren dieselben wie bei den vorher untersuchten gelösten Salzen. Die Emission nahm anfangs mit der Zeit ab. Vakuum und trockene Luft änderten den Endwert nicht. Spuren von Feuchtigkeit erhöhten sofort die Emission.

#### § 4. Erklärung der Versuchsergebnisse

Die mitgeteilten Kurven, welche nur einen kleinen Teil meiner Beobachtungsreihen darstellen, genügen, um das Typische der Erscheinungen wiederzugeben. Als Hauptresultate haben sich folgende ergeben: Erhitzt man ein Salz, so nimmt die Emission mit der Zeit ab und bleibt schließlich konstant. Bei den Salzen, die im gelösten oder geschmolzenen Zustande auf den Heizdraht gebracht worden sind, hält sich dieser Endwert

im Vakuum unbegrenzt lange; dasselbe ist der Fall in trockenen Gasen. In feuchten Gasen verhalten sich die Salze verschieden. Sind sie in Wasser löslich, so wird die Emission durch Wasserdampf stark gesteigert; sind sie dagegen in Wasser unlöslich, wie z. B. AgCl, so ist die Feuchtigkeit ohne Einfluß. Anders verhalten sich die in Luft sublimierten Salze. Nachdem sie den konstanten Endwert der Emission erreicht haben, nimmt die Ionenaussendung, wenn man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum oder in Berührung mit trockenen Gasen stehen läßt, zu; sie erholen sich also. Bei den im Vakuum sublimierten Salzen ändert sich dagegen die Emission im Vakuum nicht.

Um die Erscheinungen zu erklären, gehen wir von den Anschauungen von Smekal-v. Hevesy<sup>1)</sup> aus über die Vorgänge bei der Elektrolyse. Danach hat man<sup>1)</sup> eine *reversible Gitterauflockerung*: die thermische Gitterauflockerung, auf welche die mit Erhöhung der Temperatur erfolgende Zunahme der Leitfähigkeit der festen Ionenleiter zurückzuführen ist, reversibel darum, weil sie bei Temperaturniedrigung wieder verschwindet, und<sup>2)</sup> eine *irreversible*: die Gitterporen, Fremdeinschlüsse usw. Alle Versuche über die zeitliche Änderung der Emission bei den Innenstrahlen haben nun ergeben, daß auch hier die Aussendung aus einem irreversiblen Vorgang, der schnell mit der Zeit abnimmt, und einem reversiblen besteht. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß für den ersten die Fremdkörper verantwortlich sind und für den zweiten die thermische Dissoziation die Ursache ist. Die Fremdeinschlüsse — und zwar kommen hier nach dem vorhergehenden hauptsächlich Wassermoleküle in Betracht — lockern das Kristallgefüge und damit nimmt die Zahl der Ionen zu. Beim Erhitzen entweichen diese Fremdeinschlüsse und, indem das Gitter seine normale Gestalt annimmt, geht die Dissoziation zurück; schließlich bleiben nur die infolge thermischer Gitterauflockerung gebildeten Ionen übrig.

1) A. Smekal, Phys. Ztschr. **26**, S. 707. 1925; Ztschr. f. Phys. **36**, S. 288. 1926; **45**, S. 869. 1927; C. v. Hevesy, Ztschr. f. Phys. **10**, S. 80. 1922; Ztschr. f. phys. Chem. **101**, S. 337. 1922.

2) G. C. Schmidt, Annal. d. Phys. **82**, S. 671, 680. 1927; vgl. O. Blüh u. W. Jost, Ztschr. phys. Chem. **1**, S. 270. 1928.

Gegen diese Erklärung kann man aber sofort einen sehr gewichtigen Einwand erheben. Die Emission ändert sich mit der Zeit vielfach enorm; so beobachtete G. C. Schmidt bei AgCl eine Emission von 1240, die nach 4 Minuten auf 9 sank, während die Leitfähigkeit des festen Salzes fast konstant blieb.<sup>1)</sup> Wenn der größere bzw. geringere Gehalt an Fremdeinschlüssen das Gitter so enorm verändert, daß die Emission sich in ein paar Minuten um das Tausendfache verändert, und die Gegenwart der Fremdkörper für die Zahl der Ionen verantwortlich ist, so müßte sich dies auch bei der Leitfähigkeit des *festen* Salzes nachweisen lassen. Da dies nicht der Fall ist, muß die Wirkung der Fremdeinschlüsse auf die Oberfläche, die allein für die Emission in Frage kommt, eine andere sein, als im Innern. Daß die Konzentration der Fremdeinschlüsse auf der Oberfläche sich in so kurzer Zeit um das Tausendfache ändert, ist unwahrscheinlich. Der Vorgang ist vielmehr wohl folgender. Die in der Oberfläche befindlichen Fremdkörper lockern das Kristallgefüge; daher können die hier liegenden Ionen leicht emittiert werden. Infolge der Aussendung dieser Ionen wird der Kristall in der Nachbarschaft gelockert, so daß auch diese Ionen Lockerionen werden und leicht entweichen. Dies setzt sich relaisartig weiter fort, so daß die Emission anfangs sehr groß ist. Da aber gleichzeitig mit der Emission der Ionen die Wasserfremdkörper ausgetrieben werden, so nimmt die Zahl der Lockerstellen und damit die Emission ab. Die im Innern des Kristalls befindlichen Fremdkörper können nicht entweichen. Selbst wenn sie von einer Stelle zu einer anderen diffundieren, so bleiben sie im Innern. An der Stelle, von der sie sich entfernt haben, wird das Kristallgefüge wieder in das normale übergehen, dafür wird eine andere Stelle, zu der sie hingelangt sind, sich lockern. Aber die Zahl der Lockerstellen bleibt konstant und damit auch die Leitfähigkeit. Es fehlt im Innern die Ursache für das relaisartige Fortschreiten der Lockerung und daher spielen die Fremdkörper im Innern nicht im entferntesten die Rolle, wie auf der Oberfläche.

Im einzelnen erklären sich die Versuche nun folgendermaßen:

1) Vgl. Anm. 2, S. 157.

Ein in Wasser gelöstes und darauf erhitztes Salz enthält verhältnismäßig nur wenig Fremdkörper und diese werden bei niedriger Temperatur nur ganz langsam an die Oberfläche diffundieren. Infolgedessen wird ein Salz, das bis zum konstanten Endwert der Emission erhitzt und darauf abgekühlt ist, im Vakuum sich nicht erholen. D. h. läßt man ein erhitztes Salz längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum stehen, so ändert sich die Emission nicht. Dies zeigen die Versuche ausnahmslos. Da Gase, wie aus den Untersuchungen von F. Durau<sup>1)</sup> hervorgeht, von Salzen nur an der Oberfläche reversibel adsorbiert werden, und nicht in das Innere dringen, so werden sie, nachdem sie mit dem Salze in Berührung gestanden haben, beim Auspumpen und Erwärmen wieder abgegeben. Die Zahl der Lockerionen ändert sich hierbei nicht, und daher bleibt auch die Emission unverändert. Das bestätigen alle meine Versuche, die ausnahmslos zeigen, daß trockene Gase ohne Einfluß auf die Ionenaussendung sind. Ganz anders verhält sich Wasserdampf. Hier haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das Salz in Wasser löslich oder unlöslich ist. Im zweiten Falle wird der Wasserdampf an der Oberfläche zwar adsorbiert, aber beim Evakuieren und Erhitzen wieder abgegeben. Es bleiben somit keine Fremdkörper in dem Salz zurück; die Zahl der Lockerionen bleibt unverändert, und somit ist die Emission konstant. Beim Silberchlorid haben wir hierfür ein Beispiel. Ist das Salz dagegen in Wasser löslich, d. h. ist seine Affinität zum Wasser groß, so bildet sich auf der Oberfläche eine gesättigte Salzlösung. Beim Evakuieren bleiben viele Wassermoleküle als Fremdkörper zurück; diese stören das Kristallgitter und bilden Lockerionen; d. h. Wasser regeneriert das Salz und steigert die Emission. Geschmolzene Salze müssen sich analog wie die gelösten verhalten; es erübrigts sich daher, diese im einzelnen zu besprechen.

Es bleibt jetzt noch der Fall des sublimierten Salzes zu erklären übrig. Wenn wir das Salz durch Sublimation in Luft auf den Heizdraht bringen, so enthält es ungeheure Mengen an Fremdkörpern (Luft und Wassermoleküle). Diese suchen aus dem Salz zu entweichen und an die Oberfläche

1) F. Durau, Habilitationsschrift Münster 1928. Ann. d. Phys. 87. S. 307. 1928.

zu gelangen. Bei der lockeren Struktur des sublimierten Salzes, das nicht nur Poren, sondern lange Störungskanäle enthält, wird die Diffusion verhältnismäßig leicht vorstatten gehen. Ein solches Salz wird sich also im Vakuum oder in Berührung mit trockenen Gasen erholen. Sublimieren wir dagegen das Salz im Vakuum, so wird die Zahl der Fremdkörper verhältnismäßig klein sein. Die Zahl der aus dem Innern an die Oberfläche diffundierenden Fremdkörper wird somit auch klein sein, d. h. das Salz regeneriert sich nicht, wie es ja auch die Versuche auf S. 163 zeigen.

Die scheinbar so verwickelten Erscheinungen lassen sich somit auf eine Grundursache, nämlich die Bildung von Lockerionen zurückführen und beweisen die Richtigkeit der Theorie Smekals, nach der die Eigenschaften der Kristalle stark durch eingeschlossene Fremdkörper beeinflußt werden.

#### Ergebnisse

1. Gelöste und geschmolzene Salze, die auf einen Draht gebracht und bis zu einem konstanten Endwert erhitzt worden sind, behalten dieses Gleichgewicht im Vakuum oder in Berührung mit trockenen Gasen unbegrenzt lange.

2. Bei den Salzen, die in Wasser löslich sind, wird die Emission durch Wasserdampf gesteigert.

3. Bei den Salzen, die in Wasser unlöslich sind, ist Wasserdampf ohne Einfluß.

4. Salze, welche durch Sublimation in Luft auf den Heizdraht gebracht und bis zu einem konstanten Endwert der Emission erhitzt worden sind, erholen sich im Vakuum oder in Berührung mit trockenen und feuchten Gasen.

5. Salze, welche durch Sublimation im Vakuum auf den Heizdraht gebracht sind, erholen sich dagegen nicht.

6. Alle Erscheinungen lassen sich darauf zurückführen, daß die Salze Fremdkörper okkludieren, welche Lockerionen bilden.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe der *Helmholtz-Gesellschaft* durchgeführt. Ich spreche derselben dafür meinen herzlichsten Dank aus. Zu noch größerem Dank bin ich Hrn. Geheimrat G. C. Schmidt verpflichtet, der mich bei meinen Untersuchungen mit Rat und Tat unterstützte.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 21. November 1928)